Н.Б. Смирнова, М.Н. Попова, В.В. Свиридов

Органические флотационные реагенты



Свердловск
1991г.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР ПО ДЕЛАМ НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
СВЕРДЛОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ им. В.В.ВАХРУШЕВА

Н.Б.СМИРНОВА, М.Н.ПОПОВА, В.В.СВИРИДОВ

ОРГАНИЧЕСКИЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ

Учебное пособие

Свердловск - 1991

УДК 547.0 : 622.765.06

Смирнова Н.Б.,Попова М.Н.,Свиридов В.В. Органические флотационные реагенты: Учебное пособие.-Свердловск, изд.СГИ им.В.В.Вахрушева, 1991.- 84 с.

Учебное пособие представляет собой цикл лекций, объединяющих некоторые теоретические разделы органической химии с изложением способов получения, важнейших характеристик и применения органических флотационных реагентов.

Пособие предназначено для студентов вузов специальности 09.03

Табл.2, рис. 10, библ. 10 назв.

Рецензенты: проф.,д-р хим. наук Мокрушин В.С.
доц.,канд.хим. наук Кошель Н.Г.

Печатается по постановлению Головного совета по химии и химической технологии,Государственного комитета РСФСР по делам науки и высшей школы и редакционно-издательского совета СГИ

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия занимает важное место в подготовке инженеров-обогатителей, являясь наряду с неорганической, аналитической, физической и коллоидной химией основой для изучения флотационных методов обогащения. В предлагаемом пособии органическая химия излагается применительно к органическим флотационным реагентам, их способам получения, свойствам, использованию во флотационном процессе.

Настоящее пособие не предназначено для беглого прочтения, оно требует активной самостоятельной работы с текстом. Прежде чем приступить к изучению отдельных тем, необходимо ознакомиться с оглавлением, что даст представление о содержании брошюры и важнейших разделах ее.

Изучение отдельных глав рекомендуется проводить в два этапа. При первом чтении осуществляется общая ориентировка, определяются зоны, наиболее трудные для понимания. Чтобы разобраться в материале, нужно прорабатывать текст пособия с бумагой и авторучкой, вести конспект. Формулы химических соединений и уравнения реакций следует обязательно записывать полностью.

На втором этапе изучения необходимо перечитать пособие, анализируя его с определенных позиций в соответствии с поставленными целями. Особое внимание нужно обратить на следующие главнейшие характеристики флотореагентов : кислотно-основные свойства, способность к образованию солей, способность разлагаться, присоединяя молекулу воды, склонность к реакциям окисления и восстановления, устойчивость при повышении температуры. Для проверки усвоения полезно восстановить по памяти основные положения прочитанного, а затем снова вернуться к тому, что оказалось непонятным. Завершать работу с пособием можно самостоятельным поиском ответов на контрольные вопросы, приведенные перед заключительной частью.

Главы 1,2 написаны доц. М.Н.Поповой, глава 3 - совместно проф. В.В.Свиридовым и доц. Н.Б.Смирновой, глава 4 - доц. Н.Б Смирновой. В главе 4 сплошной чертой подчеркнуты полные названия флотационных реагентов при первом их упоминании.

I. ПРИРОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

I.I. Нефть

Нефть – природное ископаемое, представляющее собой сложную смесь органических веществ, главным образом углеводородов. Она является ценнейшим продуктом, с использованием ее связаны самые разнообразные отрасли народного хозяйства. Состав нефти неодинаков в различных месторождениях.

Нефть содержит как жидкие, так и растворенные в них твердые и в некотором количестве газообразные углеводороды.

При большом содержании последних нефть иногда под давлением газов фонтаном выбивается из буровых скважин.

Нефть – эффективное и относительно дешевое топливо. Кроме того, она является наиболее ценным химическим сырьем, на основе которого получают синтетический каучук, пластмассы, органические флотационные реагенты.

Основных способов переработки нефти два: фракционирование (перегонка) и крекинг.

При перегонке выделяются следующие основные фракции:

I) бензин с $t_{кип} = 25^0 - 150^0$ (или 200^0, смотря по назначению). Из бензина выделяют фракцию с $t_{кип.} = 25-80^0$ – петролейный эфир. Бензин содержит углеводороды $C_5 - C_8$;

2) керосин $t_{кип} = 170^\circ - 300^\circ C$ $(C_{10} - C_{13})$

3) соляровые масла $t_{кип} = 220^\circ - 360^\circ C$ $(C_{12} - C_{20})$

4) мазут – остаток перегонки, составляющий 40–50% от исходной нефти, служит сырьем для производства смазочных масел, парафина и асфальта; сырьем для крекинга, а также используется в виде жидкого топлива.

Из продуктов переработки нефти во флотации применяют керосин, соляровую фракцию, а также индустриальные масла, получаемые дистилляцией масляных фракций нефти, подвергаемых кислотно-щелочной очистке. Индустриальные масла подразделяются на легкие (приборное МВП, сепараторное Л), средние (индустриальное выщелоченное 20В, веретенное 3В) и тяжелые (цилиндровое). Некоторые сорта масел, именуемые выщелоченными, в индексе которых имеется

буква "В", обрвботаны только щелочью и соответственно этому содержат повышенное количество смолисто-всфальтовых веществ.

При переработке нефти на топливо и смазочные масла наиболее ценными компонентами являются нафтеновые углеводороды. Их присутствие сообщвет топливу высокое октановое число, а маслам - хорошую подвижность, низкую температуру застывания и небольшую плотность.

Пврафиновые углеводороды (алканы), содержащиеся в нефтях, являются сырьем для получения консистентных смазок, мыл, органических флотационных реагентов. Аромвтические углеводороды - химическое сырье для производства растворителей, красителей, лекарственных веществ, вспенивателей и собирателей во флотации. Примеси сернистых соединений (их содержится до 1%) являются нежелательными по причине неприятного запаха (меркаптаны) и технологической сложности удаления. Содержание азота в большинстве нефтей ничтожно, в основном, в виде азотистых оснований, выделение которых не представляет трудности.

Еще один вид переработки нефти - крекинг. Термический крекинг представляет собой крекинг в газо-жидкостной и газовой фазах. Первый осуществляется при сравнительно низкой температуре (390-500°С) и достаточно высоком давлении; при этом получается большой выход бензина и небольшой выход крекинг-газов.

При крекинге в газовой фазе работают при 500-600°С и атмосферном давлении. Бензин крекинга отличается от бензина прямой перегонки содержанием алкенов, причем бензин, полученный способом крекинга в газовой фазе, обладает также повышенным содержанием арсматических углеводородов и поэтому имеет большое октановое число.

Процесс каталитического крекинга проводят в газовой фазе при температуре 450°С и давлении 1-5 атм.; катализатор состоит из природного или синтетического алюмосиликата, а также из силикатов магния и циркония. Как правило, применяется пылевидный катвлизатор. В процессе крекинга катализвтор непрерывно регенерируется сжиганием покрывающего его угля. В процессе каталитического крекинга образуется меньшее количеотво газа (метана, этана) и больше средних углеводородов (C_3 - C_{10}), чем в старых способах. Полученный этим способом бензин содержит меньше алкенов, больше ароматических углеводородов, получающихся в результате циклизвции

и дегидрирования алканов, и большее количество изоалканов, чем обычный бензин крекинга. Изоалканы получаются из первично образующихся при крекинге алкенов в результате изомеризации и гидрирования.

За последние годы широкое применение нашли так называемые способы риформинга - разновидности крекинга. Целью риформинга является превращение бензинов прямой перегонки с пониженным октановым числом в высококачественные бензины.

При крекинге, наряду с жидкими углеводородами, получаются более простые, газообразные, главным образом, непредельные углеводороды. Они входят в состав так называемых газов крекинга (до 25% от крекируемого нефтепродукта). Газы крекинга являются ценным промышленным источником непредельных углеводородов.

I.2. Природный газ

Горючий природный газ - неизменный и естественный спутник нефти. Каждое пятое нефтяное месторождение - нефтегазовое. Попутный нефтяной газ и природный газ (самостоятельные месторождения природного газа имеют порой энергетическую ценность не меньшую, чем нефтяные) не так уж сильно отличаются по составу. На примере Бугурусланского месторождения (СССР) состав газов выглядит так (табл.I.I).

Таблица I.I

Состав газов Бугурусланского месторождения, %

Газ	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	Прочие
Природный	76,8	4,4	I,7	0,8	I2,3
Попутный нефтяной	72,5	9,8	7,5	8,3	I,9

Как следует из табл. I.I, основным компонентом природного и попутного газов является метан CH_4 - важнейшее энергетическое и химическое сырье. Окислительный крекинг (неполное сжигание в токе кислорода метана) приводит к образованию водорода, оксида углерода-угарного газа, ацетилена, и от них начинаются разветвлен-

ные и разнообразные цепи химических превращений. Среди "потомков" метана – формальдегид и ацетальдегид, ацетон и спирты, уксусная кислота, аммиак и т.д. На основе спиртов, получаемых из продуктов переработки природного газа, получают многие флотореагенты, например, собиратели: ксантогенаты и аэрофлоты.

I.3. Каменный уголь

Из каменного угля (путем переработки его) получают необходимый для металлургии кокс, а также парогазовую смесь и каменноугольную смолу. Последние, в свою очередь, служат источником для получения многочисленных органических соединений– полупродуктов в синтезе пластмасс, красителей, флотационных реагентов. Каменноугольная смола представляет собой черно-коричневое масло несколько тяжелее воды, с неприятным запахом. Она получается с выходом 3-4% (считая на уголь) и является смесью многих соединений, из которых в настоящее время идентифицированы и выделены свыше I50. Количество образующейся смолы зависит от природы угля.

Сначала смолу перегоняют, при этом образуется пять фракций:

	Компоненты
I. Легкое масло 80-I70° I,4 -5,8%	Циклопентадиен Бензол, толуол, ксилолы и др. ароматические соединения Азотсодержащие: анилин, пиррол, пиридин сернистые соединения: тиофен
2. Среднее масло I70-240° 35-I2%	Углеводороды: нафталин, инден, их метилпроизводные Кислородсодержащие: фенолы, крезолы, ксиленолы, кумарон Азотсодержащие: толуидин, хинолин
3. Тяжелое масло 240-270° I0-I2%	Метил- и диметилхинолины, дифенил I и 2-нафтолы
4. Антраценовое масло 270-370° I2-27%	Антрацен, фенантрен, карбазол, высшие фенолы, акридин
5. Остаток (пек) 50-60%	Высшие углеводороды, свободный углерод

Каждая фракция затем снова фракционируется путем повторных перегонок в колоннах и кристаллизации твердых компонентов.

Так, фракцию, содержащую пиридин, после отгонки пиридина называют "тяжелый пиридин" и используют во флотации как пенообразователь.

I.4. Древесина

Существуют два технических способа переработки древесины с целью получения целлюлозы и других ценных продуктов.

Сульфатный способ состоит в нагревании очищенной от коры и измельченной древесины о раствором бисульфита кальция под давлением. При этом происходит разрушение древесины и растворение всех ее составных частей, за исключением целлюлозы. Процесс идет при температуре I35-I50^oC и давлении 4-6 атм в течение I0-I6 ч. Сульфитные щелоки, являющиеся отходом этого производства, содержат различные органические вещества, в том числе этанол, многоатомные спирты, карбоновые кислоты, из которых получают флотореагенты. Упариванием обессахаренного сульфитного щелока получают концентрат сульфитно-спиртовой барды, который используют в качестве регулятора во флотации.

Сульфатный способ основан на разложении древесины едким натром. Установлено, что добавка сернистого натрия (2% Na_2S вместе с 6% $NaOH$) значительно увеличивает разлагающую способность раствора. Смесь кипятят при I70-I75^o и 7-8 атм в течение 4-6 ч. Сульфатные щелоки - отходы этого производства - содержат оксикислоты от C_2 до C_6, а также высшие жирные и смоляные кислоты. Отстаиванием сульфатных щелоков получают сульфатное мыло - сырье для получения ценного флотореагента: таллового масла.

Целлюлоза, получаемая как сульфитным, так и сульфатным способами, широко используется в различных областях техники, часть ее перерабатывают в КМЦ (карбоксиметилцеллюлозу). КМЦ находит применение в процессах, следующих за флотацией, в качестве флокулянта.

Пни и корни древесины перерабатывают с целью получения скипидара - сырья для ряда флотореагентов. Измельченные пни и корни либо экстрагируют бензином (экстракционный скипидар), либо подвергают перегонке с водяным паром (живичный скипидар или терпентиновое масло). При пиролизе соснового осмола (сухой перегонке) получают сухоперегонный скипидар - сырье для получения соснового сухоперегонного масла СУМФ.

2. ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

Большое число реакций в органической химии классифицируют по нескольким признакам. По направлению реакции можно подразделять на четыре основных типа: I) замещение; 2) присоединение; 3) отщепление; 4) перегруппировка.

По реагирующим частицам химические реакции классифицируют на основе возможных способов нарушения связей. Здесь различают гетеролитические и гомолитические реакции.

Если нарушение химической связи в реагирующей молекуле происходит без разъединения электронной пары и новая связь образуется за счет обоих электронов, то такой механизм называется гетеролитическим или ионным.

Если разъединение двух электронов связи и новая электронная пара образуются за счет одного электрона реагирующей молекулы и одного электрона реагента, то такой механизм считают гомолитическим или радикальным. Ионный и радикальный механизмы реакций могут наблюдаться как в реакциях замещения, отщепления, так и в реакциях присоединения.

Процессы, протекающие по ионному механизму, классифицируют на основании действующего реагента. Реагент, который дает электронную пару для вновь возникающей связи, называется нуклеофильным реагентом, а реакции, осуществляемые при его участии, - реакциями нуклеофильного замещения (соответственно, отщепления или присоединения); реагирующая молекула при этом проявляет электрофильность.

Если же реагент не дает электронной пары для вновь возникающей связи, он является электрофильным реагентом и реакции, осуществляемые при его участии, называют реакциями электрофильного замещения (соответственно, отщепления или присоединения); реагирующая молекула при этом проявляет электродонорные свойства, поскольку новая связь образуется за счет имеющихся у этой молекулы электронов.

Нуклеофильные реагенты содержат неподеленные электронные пары; они могут быть как ионами (анионами), так и молекулами, например: OH^-; Cl^-; CH_3COO^-; $C_2H_5O^-$; $-NH_2$; NR_3; H_2O; C_2H_5OH CH_3OH и т.п. Нуклеофильные реагенты связываются непосредственно с ядром атома углерода (их название - нуклеофильные - значит "любящие ядро").

К электрофильным реагентам относятся катионы или молекулы, имеющие в наружной валентной оболочке реагирующего атома секстет електронов: катионы металлов Na^+; K^+; Ca^{2+}; Mg^{2+} и др.; а также H^+; $AlCl_3$ и молекулы, имеющие положительно заряженные атомы при кратной связи $(C{=}O)$, кроме того, легкополяризуемые неполярные соединения J_2 ; Br_2 и т.п.

Некоторые реагенты могут быть амфотерными и их участие зависит от второго партнера реакции - например, спирты реагируют как электрофильные, если реакция начинается с взаимодействия с атомом водорода (протона); или как нуклеофильные, если реакция осуществляется вследствие взаимодействия молекулы с атомом кислорода; в последнем случае в качестве катализатора применяют алкоголяты натрия или калия.

2.1. Реакции непредельных соединений

Типичной реакцией электрофильного присоединения является присоединение к алкенам серной кислоты:

$$R-CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

алкилсульфаты

Фракцию олефинов (алкенов), содержащую C_6-C_{16} с $t_{кип.}$ = 120-320°С, обрабатывают серной кислотой концентрации 90-95% при t = +5°С. Затем полученный алкилсерный эфир нейтрализуют щелочью. Реакция имеет большое значение, так как на ее основе получают целый класс пенообразователей, эмульгаторов и т.п.

Двойная связь алкенов (олефинов) подвергается атаке электрофильным реагентом (H_2SO_4). Механизм реакции присоединения к двойной связи С=С подразумевает смещение электронной плотности

$$\overset{\delta+}{R-CH}{=}\overset{\delta-}{CH_2} \qquad HSO_3^- \quad H^+$$

Алкены могут присоединять воду в условиях гетерогенного катализа. Так, этилен при t = 250-300°С и давлении 300 атм в присутствии оксида вольфрама дает этанол:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[t,\,P,\,V_2O_5]{H_2O} CH_3-CH_2OH$$

Этанол является ценным полупродуктом для получения многих соединений: лекарств, смол, флотационных реагентов.

Несимметричные гомологи этилена присоединяют воду согласно правилу Марковникова, которое гласит: "Вследствие индуктивного электроноотталкивающего эффекта алкильных групп присоединение групп OH^-; Br^-; Cl^-; CN^- и т.п. происходит к наименее гидрогенизированному атому углерода двойной связи." Например, для пропилена:

$$H_3C-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} H_3C-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

изопропиловый спирт

Эта реакция лежит в основе промышленного получения изопропилового спирта - сырья для сульфгидрильных собирателей - ксантогенатов.

Тройная связь $C\equiv C$ алкинов (ацетилена и его гомологов) присоединяет легко те же реагенты, что и двойная $C=C$ связь алкенов. Присоединение синильной кислоты HCN является также типичной реакцией электрофильного присоединения:

$$H-C\equiv C-H + HCN \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv N$$

ацетилен акрилонитрил

Акрилонитрил - важный полупродукт в синтезе пластмасс и синтетических волокон, а также высокомолекулярных флокулянтов.

2.2. Реакции электрофильного замещения в ароматических соединениях

Обычные реакции замещения в ароматических соединениях (бензол и его гомологи) протекают за счет атаки электрофильных реагентов. Как правило, эти реакции идут в присутствии сильной кислоты или катализатора. Примером может служить реакция образования нитробензола

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

бензол нитробензол

Нитробензол применяется для производства анилина (полупродукт в производстве катионных собирателей; анилиновых красителей) и бензидина.

Аналогично протекает реакция сульфирования бензола:

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5SO_3H + H_2O$$

бензолсульфокислота

Сульфокислоты в виде Na -солей ароматических углеводородов входят в состав сульфонолов-оксигидрильных собирателей во флотации.

2.3. Реакции, характерные для соединений со связью $C-OH$

К процессам электрофильного замещения относятся весьма важные в практическом отношении реакции спиртов с сероуглеродом и пятисернистым фосфором. Наличие в молекуле спиртов достаточно протонизированных атомов водорода ОН -группы делает спирты легко уязвимыми для нуклеофильных агентов. Так, например:

$$R-OH + CS_2 + KOH \longrightarrow R-O-C{\lessgtr}^{S}_{SK} + H_2O$$

К - соль алкилдитиоугольной кислоты

Алкилдитиоугольная кислота иначе называется ксантогеновой кислотой, а ее соли - ксантогенатами.

Эта реакция лежит в основе промышленного синтеза ксантогенатов дитиокарбонатов - анионных собирателей. Получение на основе спиртов диалкил- и диарилдитиофосфатов (аэрофлотов) также можно считать реакцией замещения:

$$4\,R-OH + P_2S_5 \longrightarrow 2\,(RO)_2P{\lessgtr}^{S}_{SH(Me)} + H_2O,$$

где Me - чаще всего K^+ или Na^+

Наиболее распространен бутиловый аэрофлот (на основе бутилового спирта), из ароматических - крезольный и ксиленольный аэрофлот.

Реакция замещения в первичных спиртах водорода ОН -группы на остаток серной кислоты приводит к получению алкилсульфатов:

$$R-OH \xrightarrow[t^\circ,\ \text{олеум}]{H_2SO_4} R-O-SO_3H,$$

где $R-OH$ - фракция синтетических жирных первичных спиртов с содержанием $C_{12}-C_{16}$. После проведения сульфирования алкилсерный эфир нейтрализуют добавлением $NaOH$.

Образование сложных эфиров из спиртов и ангидридов органических кислот является примером еще одной типичной для спиртов реакции. Из метанола и фталевого ангидрида получается диметилфталат (ДМФ):

$$2\ CH_3OH + C_6H_4(CO)_2O \longrightarrow C_6H_4(COOCH_3)_2$$

метанол — фталевый ангидрид — ДМФ

Диметилфталат относится к разряду диалкилфталатов - неионогенных пенообразователей, используемых во флотации.

2.4. Реакции конденсации для соединений со связью $>C=O$

Реакциями конденсации альдегидов и кетонов называются реакции присоединения и замещения, в которых соединения с карбонильной группой взаимодействуют с веществами, содержащими группы $\geq CH$, $>CH_2$, или $-CH_3$; при этом образуется новая связь С - С. Могут конденсироваться две молекулы уксусного альдегида. При этом получается бутеналь или кротоновый альдегид, откуда и происходит название „кротоновая конденсация".

$$2\ CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}} \xrightarrow{H^+} H_3C-CH=CH-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}}$$

бутеналь (кротоновый альдегид)

Кротоновый альдегид путем присоединения трех молекул этанола дает I,I,3-триэтоксибутан (ТЭБ):

$$H_3C-CH=CH-C\begin{smallmatrix}\leqslant O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 3\,C_2H_5OH \longrightarrow H_3C-\underset{}{\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}H}}-CH_2-\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}H}}$$

ТЭБ относится к разряду ацеталей; это нетоксичное соединение используется во флотации как нейтральный вспениватель.

Ацетон образует при конденсации метилизобутилкарбинол (МИБК):

$$2\,CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$$

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$$

МИБК

МИБК используется во флотации в качестве неионогенного вспенивателя.

2.5. Реакционная способность окиси этилена

Окись этилена $\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH_2}$ отличается высокой реакционной способностью. Характерными являются реакции присоединения, протекающие с размыканием цикла.

Окись этилена реагирует с HCl, превращаясь в хлоргидрин:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH_2} + HCl \longrightarrow HOCH_2-CH_2Cl$$

В этом случае атака нуклеофильного реагента Cl^- приводит к разрыву цикла. Хлоргидрин находит применение как полупродукт во многих химических производствах.

При взаимодействии окиси этилена со спиртами образуются эфиры. Так, например, бутанол реагирует с окисью этилена по схеме

$$C_4H_9OH + n\,\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH_2} \longrightarrow C_4H_9-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$$

Продукт реакции - смесь монобутиловых эфиров полиэтиленгликоля (n = 2,3,4) применяется во флотации как пенообразователь Э-I.

2.6. Реакционная способность аминов

Органические соединения, содержащие амино-группу, являются достаточно реакционноспособными соединениями. Электроотрицательность атома азота приводит к тому, что в водном растворе амин присутствует в виде основания:

$$R-\ddot{N}H_2 + HOH \rightleftharpoons [R-\overset{+}{N}H_3] + OH^-$$

В растворах минеральных кислот амины образуют соли:

$$R-NH_2 + HCl \longrightarrow [R-\overset{+}{N}H_3]\, Cl^-$$

хлористоводородная соль алкиламина

Еще одно свойство аминов - это способность взаимодействовать с сероуглеродом в присутствии щелочи. Так, например:

$$R-NH_2 + CS_2 + KOH \longrightarrow R-NH-C\begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow SK \end{matrix} + H_2O$$

N - алкилдитиокарбамат

Дитиокарбаматы - соли N - алкил-дитиокарбаминовой кислоты. Реакция их образования - типичная реакция электрофильного замещения для аминов.

Ароматические амины (анилин и его производные), в которых NH_2 - группа связана с бензольным ядром, тоже вступают в реакцию с сероуглеродом при наличии щелочи. Реакция идет в более жестких условиях, так как неподеленная электронная плотность в анилине смещена в сторону бензольного ядра; в результате электронная плотность на атоме азота уменьшена. Продуктом реакции анилина с сероуглеродом является N -фенилдитиокарбамат калия:

$$C_6H_5NH_2 + CS_2 + KOH \longrightarrow C_6H_5NH{-}C({=}S){-}SK + H_2O$$

N - фенилдитиокарбамат калия

N - алкил и N - арилдитиокарбаматы используются во флотации как сульфгидрильные собиратели.

Анилин способен конденсироваться с сероуглеродом и серой. При этом образуется меркаптобензотиазол:

$$C_6H_5NH_2 + CS_2 + S \longrightarrow C_6H_4\langle^{N}_{S}\rangle C{-}SH(Me)$$

Na - соль меркаптобензотиазола применяется во флотации в качестве анионного собирателя.

Типичной реакцией нуклеофильного соединения является реакция аммиака с галоидным алкилом. Такая реакция лежит в основе получения катионных собирателей:

$$NH_3 + R{-}Cl \longrightarrow [R\overset{+}{N}H_3]\,Cl^-$$
$$[R\overset{+}{N}H_3]Cl^- + R{-}Cl \longrightarrow [R_2\overset{+}{N}H_2]\,Cl^- + HCl$$
$$[R_2\overset{+}{N}H_2]Cl^- + R{-}Cl \longrightarrow [R_3\overset{+}{N}H]\,Cl^- + HCl$$
$$[R_3\overset{+}{N}H]Cl^- + R{-}Cl \longrightarrow [R_4N^+]\,Cl^- + HCl$$

В результате реакции получается смесь солей первичных, вторичных и третичных аминов, а также четвертичных аммониевых солей.

Если же процесс вести с большим избытком аммиака, то в продуктах реакции содержатся соли первичных аминов. Амины находят применение как флотационные реагенты.

2.7. Реакции гидролиза

Выделенные в отдельный раздел, эти реакции представляют значительный интерес, так как с их помощью получают важные для флотации реагенты или промежуточные продукты для получения флотационных реагентов.

Гидролиз сложных природных эфиров, называемых жирами, лежит в основе получения олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, используемых во флотации:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{OR_1}{\lessgtr}}} \\ | \\ CH-O-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{OR_2}{\lessgtr}}} \\ | \\ CH_2-O-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{OR_3}{\lessgtr}}} \end{array} \xrightarrow[NaOH]{H_2O} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} R_1COONa \\ R_2COONa \\ R_3COONa \end{array}$$

жир　　　　глицерин　　　　Na -соли карбоновых кислот

Механизм этой реакции заключается в том, что гидроксил-ион OH^- присоединяется по двойной связи C=O, образуя промежуточный продукт, который отщепляет карбоксилат-анион $R-COO^-$; последний, соединяясь с Na^+, дает Na -соли.

Реакция щелочного гидролиза алкилсульфохлоридов служит для получения реагентов - вспенивателей, называемых сульфонатами:

$$R-SO_2Cl \xrightarrow[NaOH]{H_2O} R-SO_2Na$$

алкилсульфохлорид　　　　алкилсульфонат

Гидролиз в кислой среде применяется для получения акриламида из акрилонитрила (см. с. 13).

$$H_2C=CH-C\equiv N \xrightarrow[H^+]{H_2O} H_2C=CH-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{NH_2}{\lessgtr}}}$$

акрилонитрил　　　　акриламид

Акриламид представляет практическое значение как сырье для производства полиакриламида - синтетического флокулянта.

Гидролиз используют и для получения поливинилового спирта (ПВС) из поливинилацетата (ПВА):

$$-(CH_2-\underset{\underset{\underset{CH_3}{C=O}}{|}}{\underset{O}{|}}{CH})- \longrightarrow -(CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}})_n-$$

ПВА ПВС

2.8. Реакции гидрирования

К реакциям гидрирования относятся реакции присоединения водорода (реакции восстановления).

Водород может присоединяться в момент выделения в кислом растворе, например, соляной кислотой с железом, оловом, другими металлами. Может быть каталитическое гидрирование, т.е. присоединение водорода в присутствии катализатора, чаще всего никеля или редких металлов. Иногда проводят электрохимическое восстановление. Так, например, восстановление нитропроизводных парафинов, получаемых из нефти, ведут при t = 100-140°C и давлении 60-200 атм.

$$R-NO_2 \xrightarrow{[H]} R-NH_2 + H_2O$$

Эта реакция лежит в основе получения катионного собирателя - аминов АНП-2.

При производстве бутанола водородом восстанавливают кротоновый альдегид по схеме:

$$CH_3-CH=CH-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} \xrightarrow{[H]} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

бутанол-I

Бутанол широко используется как полупродукт для производства флотационных реагентов собирателей и вспенивателей.

Гидрированием ацетона получают изопропиловый спирт:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{[H]} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

изопропиловый спирт

Изопропиловый спирт применяется как растворитель, а также является полупродуктом в синтезе флотационных реагентов.

2.9. Реакции окисления

Реакции окисления широко используют в органической химии как с целью получения различных кислородосодержащих соединений, так и для определения строения органических веществ.

Реакции окисления протекают как с гомолитическим, так и с гетеролитическим разрывом связей.

С гомолитическим разрывом связей протекают процессы прямого окисления C–H связей, например, окисление о-ксилола, выделяемого из продуктов переработки нефти или каменноугольной смолы:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[V_2O_5;\ t^\circ]{[O]} C_6H_4(CO)_2O$$

о-ксилол — фталевый ангидрид

Окисление непредельных углеводородов - алкенов кислородом при высокой температуре в присутствии катализатора лежит в основе получения α -окисей алкенов: окиси этилена, окиси пропилена и т.п.

$$H_2C=CH_2 \xrightarrow[375^\circ C;\ Ag]{[O]} H_2C - CH_2 \ (\text{-O-})$$

Окиси этилена и пропилена - промышленные продукты. Они имеют практическое значение как сырье для производства пенообразователей во флотации Э-I, ОПСБ, ОП-4, ОП-7 и ОП-10.

Окислением получают жирные синтетические кислоты - важный оксигидрильный собиратель во флотации. Фракцию парафинов, содержащую $C_{18} - C_{35}$, окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора

$$R-CH_3 \xrightarrow[kat.]{[O]} R-C\begin{matrix}{=O}\\{-OH}\end{matrix}$$

2.10. Реакции полимеризации

Полимеризацией называют процесс, при котором происходит взаимное соединение молекул исходного вещества - мономера с образованием более сложных веществ - полимеров. Полимеры имеют ту же эмпирическую формулу, что и мономер, но молекулярная масса их в несколько раз (иногда в сотни и тысячи раз) больше, чем молекулярная масса мономера.

Полимеры, образованные сотнями и тысячами мономерных молекул, представляют собой высокомолекулярные соединения; многие из них находят широкое применение в производстве пластических масс, флокулянтов.

Продукты реакции полимеризации резко отличаются по свойствам от исходного сырья. Механизм, по которому протекает реакция полимеризации, может быть самым разным. Так, полимеризация акриламида проводится по типу свободнорадикальной полимеризации:

$$n\ CH_2{=}CH{-}C\begin{matrix}{\nearrow}O \\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow{K_2S_2O_8} \left(CH_2-\underset{\displaystyle C\begin{matrix}{\nearrow}O \\ \searrow NH_2\end{matrix}}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

Полиакриламид способствует слипанию минеральных частиц пульпы. Флокулирующие свойства проявляет полимер с молекулярной массой порядка 10^6.

Полимеризацией окиси етилена получают полиэтиленоксид (полиокс). Реакция идет в присутствии карбонатов металлов, чаще $SrCO_3$

$$n\ H_2C \overset{}{-} CH_2 \ (\text{-O-}) \xrightarrow{SrCO_3} \left(H_2C-CH-O\right)_n$$

полиокс

Как и полиакриламид, полиокс проявляет хорошие флокулирующие свойства. В последние годы он находит все более широкое применение в процессах флокуляции.

Радикальной полимеризацией винилацетата получают поливинилацетат (см. с.23).

$$n\,H_2C=CH(-O-C(=O)-CH_3) \longrightarrow \left[-H_2C-CH(-O-C(=O)-CH_3)-\right]_n$$

винилацетат — поливинилацетат

Полимеры винилацетата и его сополимеры также используются в качестве флокулянтов.

2.11. Реакция поликонденсации

Поликонденсацией называется процесс образования высокомолекулярных соединений из мономеров, сопровождающийся выделением простых, низкомолекулярных продуктов, таких как вода, аммиак, галоидводороды и т.п. К поликонденсации склонны соединения, содержащие две или несколько функциональных групп.

В качестве флокулянтов используют мочевино-формальдегидные смолы, которые образуются при поликонденсации в водном растворе мочевины с формальдегидом в присутствии кислых или щелочных катализаторов:

$$H_2N-C(=O)-NH_2 + H-C(=O)-H \xrightarrow{H^+ \text{или } OH^-} HOCH_2-NH-C(=O)-NH_2 + H_2O$$

мочевина — формальдегид — монометилолмочевина

Дальнейшая поликонденсация может происходить в различных направлениях:

$$\ldots -CH_2-N(-C(=O)-NH-CH_2OH)-CH_2-N(-C(=O)-NH_2)-CH_2- \ldots$$

Высокомолекулярный продукт может иметь трехмерное пространственное строение. Мочевино-формальдегидные смолы, помимо процессов флокуляции, используются для изготовления деталей машин и аппаратов, контрольно-измерительных приборов, изделий широкого потребления.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ

3.1. Назначение флотационных реагентов

Современная флотация представляет собой очень сложный физико-химический процесс - способ разделения мелких твердых частиц различных минералов, основанный на различии их в смачивании. При флотации через водную суспензию измельченной руды (пульпу) пропускают пузырьки воздуха. Ценные минералы прилипают к воздушным пузырькам и выносятся ими вверх (флотируют), образуют концентрат (ценный продукт). Флотационные реагенты - витамины флотации оптимизируют процесс флотационного разделения, будучи добавлены в пульпу в небольших количествах (граммы на тонну).

Флотореагенты - собиратели предназначены для повышения сродства поверхности частиц флотируемых минералов к воздуху. Они избирательно сорбируются на поверхностях частиц одного из минералов руды, понижая их смачиваемость водой, делая их более гидрофобными. Гидрофильность и гидрофобность - термины, характеризующие способность вещества или тела взаимодействовать с водой. Гидрофильные тела хорошо смачиваются водой или набухают в ней, гидрофильные вещества растворимы в воде. Гидрофобные вещества не набухают в воде, их поверхность не смачивается водой. Например, гидрофильны желатин, крахмал, глины, гидрофобны - парафин, натуральный каучук, сажа, которые хорошо смачиваются маслами и воздухом.

При флотации возникает необходимость регулировать гидрофильность различных минералов, содержащихся в пульпе. Реагенты -активаторы увеличивают сорбцию собирателей на поверхности минералов, переходящих в пенный продукт. Для предупреждения прилипания к пузырькам воздуха и флотации частиц других минералов вводят реагенты,

увеличивающие гидрофильность этих частиц, называемые подавителями (депрессорами). Для поддержания определенных кислотно-основных характеристик (pH) пульпы используют регуляторы щелочности среды. Активаторы, подавители и регуляторы щелочности часто объединяют в одну группу реагентов-регуляторов или модификаторов флотации. Такое подразделение регуляторов в значительной мере условно, так как один и тот же реагент может выполнять разные функции. Например, сульфид натрия - депрессор для сульфидных минералов, при малых расходах - активатор для окисленных руд и одновременно - регулятор pH. Регуляторы поэтому чаще классифицируют не по роли во флотационном процессе, а по составу, делят на органические и неорганические.

Реагенты-пенообразователи дают возможность получать пузырьки воздуха определенного размера, обладающие необходимой устойчивостью и образующие пены требуемого объема и прочности. Пенообразователи придают пузырькам необходимые механические свойства, потому что концентрируются на поверхностях раздела фаз газ-жидкость-твердое тело.

Минерализованная пена для переработки направляется в отстойник, на фильтры, в сушилки, на сгущение. Реагенты-флокулянты ускоряют процессы сгущения продуктов обогащения. Под воздействием флокулянтов минеральные частицы слипаются друг с другом, образуя плотные агрегаты (флокулы), скорость осаждения которых выше, чем единичных частиц.

3.2. Флотационные реагенты как поверхностно-активные вещества

Флотационные реагенты относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). ПАВ представляют собой органические соединения, молекулы которых содержат гидрофильные и гидрофобные группировки. Обычно гидрофильная группа называется "головой", а гидрофобная - "хвостом", потому что является, как правило, алифатической или арилалифатической цепью. ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз, регулируя физико-химические свойства системы. ПАВ можно использовать не только как флотореагенты, но и как диспергаторы, эмульгаторы, различного рода присадки, модификаторы, структурообразователи, компоненты пожаротушащих составов.

Все органические флотореагенты, как и ПАВ, делятся на истинно растворимые и коллоидные. К истинно растворимым относятся ор-

ганические соединения о небольшим углеводородным радикалом, например, низшие спирты, кислоты и их соли, амины. Флотореагенты - коллоидные ПАВ проявляют высокую поверхностную активность, способность к самопроизвольному мицеллообразованию при концентрациях ПАВ выше ККМ, способность стабилизировать различные дисперсные системы. Свойствами коллоидных ПАВ обладают:

1) анионные ПАВ - алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты натрия, соли щелочных металлов о кислотами жирного ряда;

2) катионные ПАВ - триметилалкиламмонийгалогениды;

3) неионогенные ПАВ - алкилполигликольные эфиры с фиксированным числом групп окиси этилена в молекуле.

Водные растворы коллоидных флотореагентов имеют некоторые характерные особенности, которые следует учитывать при их использовании во флотационном процессе.

Если в водных растворах коллоидных ПАВ постепенно увеличивается концентрация растворенного вещества, то происходит следующий ряд превращений (табл.3.1):

молекулярный раствор $\rightleftharpoons$ мицеллярный раствор $\rightleftharpoons$ мыльный гель $\rightleftharpoons$ жидкокристаллические состояния (ассоциаты воды в ПАВ, молекулярные растворы воды в ПАВ) $\rightleftharpoons$ твердый кристалл.

Если концентрация молекул, содержащих гидрофильную головку и гидрофобный хвост, невелика, то эти молекулы энергетически выгодно разместить на поверхности воды так, чтобы полярные головки были погружены в воду, а неполярные хвосты, как поплавки, торчали бы вверх, избежав таким образом контакта с водой. Если концентрация молекул ПАВ продолжает увеличиваться, то поверхность воды быстро окажется занятой. Существует еще один способ уйти от контакта с водой. Гидрофобные цепочки молекул ПАВ упаковываются во внутреннюю часть сферических образований, называемых мицеллами. Гидрофобные радикалы составляют ядро мицеллы, а гидрофильные - поверхностный слой. Мицеллообразование в растворах ПАВ можно рассматривать как равновесную химическую реакцию и как выделение из пересыщенного раствора новой фазы (высокодисперсной фазы, псевдофазы). В водных растворах ПАВ существует критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), ниже которой устойчивые мицеллы не возникают. Выше ККМ мицеллы существуют в равновесии с неассоциированными молекулами.

Таблица 3.I

Фазы коллоидных ПАВ (от молекулярного раствора до кристалла)

Схематическое изображение агрегатов коллоидных ПАВ						
Содержание воды, в %	99,9	30-99,9	34-80	23-40	5-22	0
Наименование состояния	Раствор с концентрацией ниже ККМ	Коллоидный (мицеллярный) раствор	Жидкокристаллическое, гексагональное	Жидкокристаллическое, кубическое	Жидкокристаллическое, ламеллярное	Кристаллическое
Внешний вид	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор	Прозрачный вязкий раствор	Прозрачный очень вязкий, хрупкий	Прозрачный жидкий, умеренно вязкий	Непрозрачный твердый

Если концентрация воды продолжает уменьшаться, то количество сферических мицелл будет увеличиваться, пока они не начнут слипаться. Постепенно возникает новое расположение компонентов. Мицеллы приобретают форму цилиндров, тесно уложенных рядом и в сечении образующих упаковку в виде шестиугольников. При удалении еще некоторого количества воды, когда цилиндрическое строение раствора становится невозможным, он приобретает форму стопки параллельных слоев, между которыми вода образует тонкие прослойки.

Если остатки воды удалить, то получается настоящий твердый кристалл, в котором молекулы четко фиксированы, гидрофильные и гидрофобные остатки плотно пригнаны друг к другу. По первому впечатлению кажется, что ПАВ притягиваются друг к другу, как бы подобное притягивается подобным. Но мицеллообразование и ориентация ПАВ на поверхности вода-воздух целиком определяется не взаимным притяжением гидрофобных остатков, а устойчивостью структуры воды, взаимодействием между молекулами воды за счет водородных связей. Каждая молекула воды в отсутствии растворенных веществ находится в тесном взаимодействии с четырьмя соседними молекулами, находящимися на расстоянии, достаточном для образования водородных межмолекулярных связей (рис.3.1).

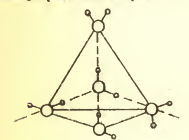


Рис.3.1. Тетраэдрическое расположение молекул воды

При растворении ПАВ диполи воды активно взаимодействуют с полярными группами, как бы притягивают их. Практически не взаимодействуя с гидрофобными углеводородными группами, они как бы выталкивают органические радикалы в воздушную фазу. Такое взаимодействие между молекулами воды и ПАВ приводит к сохранению в воде первоначальной ее структуры и препятствует погружению в раствор гидрофобных углеводородных радикалов, выстраивая из них своеобразный частокол.

Коллоидные флотореагенты могут выпускаться химическими предприятиями в виде твердых, жидких кристаллов или мыльных гелей. Флотационное действие реагентов часто существенно зависит от степени растворенности ПАВ в пульпе, причем чем выше степень дисперсности ПАВ в пульпе, тем лучше результаты флотационного разделения. Мицеллообразование может резко ухудшить флотируемость минералов. В том числе, когда флотационный реагент добавляется в пульпу в концентрациях, допускающих существование мыльного геля или мицеллярного раствора, следует учесть, что равновесие мицеллярный раствор ⇌ молекулярный раствор сдвигается вправо при разбавлении водой очень медленно, сутками. Необходимо принимать специальные дополнительные меры, чтобы диспергировать в воде органический флотационный реагент. К этим мерам относятся следующие воздействия:

предварительное растворение ПАВ в неводных органических растворителях (керосине, спирте) с целью получения истинного молекулярного раствора ПАВ;

повышение температуры пульпы;

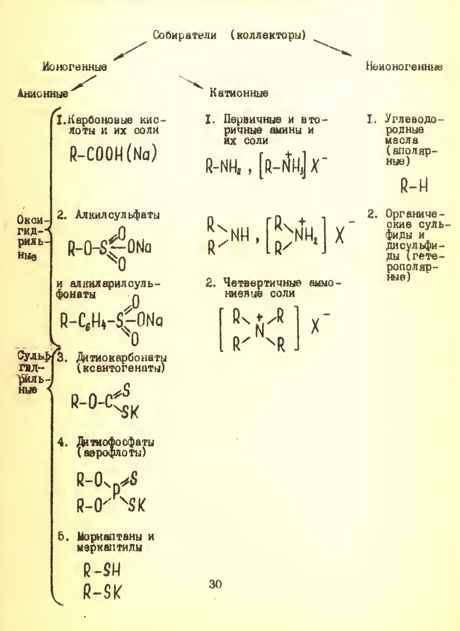
эмульгирование в присутствии эмульгаторов - стабилизаторов эмульсий;

механическое или ультразвуковое диспергирование;

подбор pH, отвечающего максимальному растворению реагента;

использование смеси различных флотореагентов (смеси органических веществ растворяются всегда лучше, чем индивидуальные продукты).

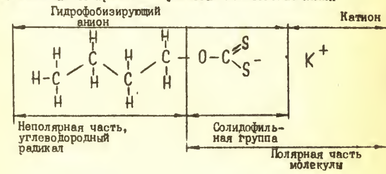
3.3. Классификация флотореагентов-собирателей



3.4. Механизм флотационного действия ионогенных собирателей

Молекулы полярных собирателей состоят из двух частей - полярной и неполярной. Полярная группа собирателя взаимодействует с поверхностью минерала, закрепляя на ней молекулу, а неполярная группа придает поверхности минерала гидрофобные свойства, делает его трудносмачиваемым водой. При диссоциации в водном растворе молекула собирателя распадается на катион и анион. У анионных собирателей гидрофобизирует поверхность минерала анион, а у катионных - катион. Гидрофобизирующий ион анионного собирателя состоит из углеводородного радикала и солидофильной группы, способной взаимодействовать с минеральной поверхностью (рис. 3.2.).

а. Анионный собиратель - бутиловый ксантогенат калия



б. Катионный собиратель - гидрохлорид додециламина (лауриламина)

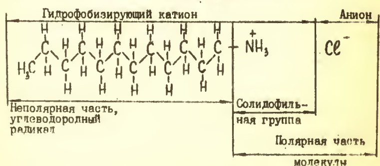


Рис. 3.2. Схемы строения молекул полярных собирателей

Собиратели уменьшают смачиваемость поверхности минералов водой, гидрофобизируют ее. Это сокращает время, необходимое для прилипания частицы к пузырьку воздуха. Уменьшение времени прилипания и увеличение прочности прилипания воздушного пузырька к минералу - показатели эффективности собирателя.

Солидофильная группа ионогенного собирателя закрепляется на поверхности минерала и в ионной, и в молекулярной форме. Собиратель взаимодействует с минералом по механизму физической и химической адсорбции, его молекулы и ионы могут закрепляться и за счет химических связей (ковалентной и координационной), и за счет сил Ван-дер-Ваальса, как на свободных участках поверхности минерала, так и на ранее закрепившемся собирателе.

При увеличении длины гидрофобной углеводородной цепи до некоторой величины гидрофобизирующее действие собирателя увеличивается. Но при возрастании длины органического "хвоста" растворимость собирателя так резко падает, что применение его становится невозможным. Для ионогенных собирателей различных типов оптимальная длина углеводородного радикала различна, потому что гидрофобизирующее действие собирателя зависит не только от длины углеводородного радикала, но и от растворимости поверхностного соединения - продукта взаимодействия собирателя и минерала.

Эффективность флотации повышается, если собиратель распределяется на поверхности минерала равномерным слоем (рис. 3.3).

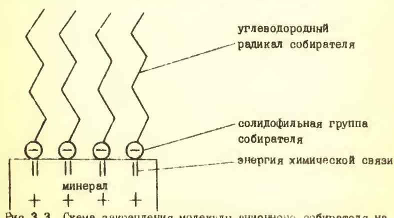


Рис. 3.3. Схема закрепления молекулы анионного собирателя на поверхности минерала (изображен насыщенный монослой)

На практике такого распределения нелегко достигнуть. Эксперименты с использованием метода меченых атомов выявляют неоднородность поверхности минералов и крайне неравномерное распределение по этой поверхности адсорбировавшихся флотореагентов. В зависимости от длины углеводородного радикала собирателя и степени гидрофильности минерала изменяется и плотность сорбционного слоя собирателя. Плотность, обеспечивающая успешное флотационное разделение, может изменяться от сотых долей до нескольких величин условного монослоя. При этом увеличение загрузки собирателя не всегда позволяет достичь улучшения результатов флотации. Важно добиться оптимального значения плотности адсорбционного слоя (для каждого минерала в определенных специфических условиях). Дальнейшее же увеличение расхода реагентов не интенсифицирует флотационный процесс.

Оксигидрильные собиратели

Карбоксильные и сульфоксильные собиратели проявляют коллектирующие свойства для всех минералов, с металлическим катионом которых способны образовывать труднорастворимые соли. Между катионом минерала и функциональной группой реагента при этом возникает химическая связь

$$2\,R{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{smallmatrix} + Mg^{2+} \longrightarrow R{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow O}\end{smallmatrix}{-}Mg{-}\begin{smallmatrix}{O\searrow}\\{O\nearrow}\end{smallmatrix}C{-}R$$

Аполярная группа — $S(=O)_2{-}O{-}Me{-}O{-}S(=O)_2$ — Аполярная группа

Аполярная группа:
для алкилсульфатов $RO-$
для алкиларилсульфонатов $R-C_6H_5-$

и образуются соли щелочно-земельных или тяжелых металлов. Ионы минерала, прореагировавшие с собирателем, сохраняют прочную связь со своей кристаллической решеткой. Полученное таким образом химическое соединение оказывается адсорбированным поверхностью минерала, такое закрепление реагента основано на хемосорбции.

Прочность закрепления собирателя на минерале уменьшается по

мере увеличения растворимости образовавшейся соли, последняя же сильно зависит от длины гидрофобной углеводородной цепочки собирателя. При числе атомов углерода в радикале меньше 8–10 собирательные свойства оксигидрильных реагентов незначительны, потому что их поверхностные соединения хорошо растворимы в воде и легко удаляются с поверхности минерала в раствор. При количестве атомов углерода больше 18–20 сильно падает растворимость в воде самих исходных собирателей и их солей, в пульпе начинается мицеллообразование.

На практике чаще всего применяются не индивидуальные кислоты, а смеси кислот с различной длиной углеводородных цепей (от 6 до 24 атомов углерода). Смеси используются не только потому, что они более дешевы и доступны, но и потому, что растворимость в воде смесей органических веществ всегда выше, чем растворимость индивидуальных соединений.

Анионные оксигидрильные собиратели обладают сильным пенообразующим действием. Такая особенность собирателей может быть отнесена скорее к недостаткам, чем к преимуществам, поскольку она приводит к затруднениям при дозировке собирателей и пенообразователей. Точное поддержание оптимальных концентраций реагентов для собирательного и пенообразующего действия становится недостижимым.

Оксигидрильные собиратели обычно применяют при флотации несульфидных минералов. Почти универсальный характер их действия и применения одновременно является их достоинством и недостатком, потому что свидетельствует о невысокой селективности их действия. Избирательность оксигидрильных собирателей удается повышать, добавляя в пульпу реагенты-модификаторы.

Сульфгидрильные собиратели

Сульфгидрильные собиратели, как и оксигидрильные, флотируют те минералы, с катионами которых они образуют труднорастворимые соли. Эти собиратели широко применяются при обогащении сульфидных руд. Равновесие химических реакций сдвигается в сторону образования менее растворимых соединений, но в рассматриваемом случае сульфиды тяжелых металлов (ПР $\approx 10^{-20} - 10^{-40}$) растворимы в воде меньше, чем их ксантогенаты. Если исходить из величин произведений растворимости, то ион ксантогената не мог бы вытеснять ион сульфида из кристаллической решетки минерала. Поэтому существует

мнение, что сульфгидрильные собиратели могут флотировать лишь те минералы, сульфиды которых окислены кислородом воздуха до сульфат-ионов (сульфаты тяжелых металлов растворимы в воде больше, чем ксантогенаты, поэтому ксантогенаты вытесняют сульфаты из их соединений).

Установлено, что фиксация собирателя поверхностью минерала протекает даже и в случае образования более растворимых, чем минерал, поверхностных соединений. Допустимо предположить, что растворимость химических соединений, связанных с поверхностями твердых тел, отличается от растворимости солей, находящихся в объеме раствора. Вероятно, для хемосорбционных покрытий существуют иные значения произведений растворимости, характеризующие соотояние динамического равновесия между раствором и поверхностным соединением.

Закрепление собирателя происходит даже при весьма малых концентрациях его в пульпе. Образование поверхностных химических соединений неоднократно показано данными инфракрасной спектроскопии.

Катионные собиратели

В качестве катионных собирателей используются алифатические амины и четвертичные аммониевые основания с числом углеродных атомов в молекуле 8-20. При ионизации катионных собирателей углеводородный радикал и полярная группа оказываются в катионе. Органические амины, содержащие в радикале 6-8 атомов углерода, в воде уже не растворяются, поэтому на практике применяются более растворимые в воде ацетаты и гидрохлориды аминов (соли уксусной и соляной кислоты).

Катионные реагенты способны закрепляться на минералах в ионной и молекулярной формах. Они могут взаимодействовать с минералами, участвуя в следующих химических реакциях. Возможно образование соли за счет связывания анионом минерала гидрофобного катиона соли амина по аналогии с процессом, результат которого изображен на рис.3.3.

CO_3^{2-} — анион минерала

$\left[\begin{array}{l} H \diagdown \\ H - N - R \\ H \diagup \end{array} \right]^+$ — катион собирателя

Взаимодействие с поверхностью минерала может привести к образованию комплексного соединения катион металла - амин по типу комплексных солей аммиака

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

$$ZnSO_4 + nR\text{-}NH_2 \longrightarrow [Zn(R\text{-}NH_2)_n]SO_4$$

Собирательные свойства органических аминов возрастают с повышением температуры пульпы и очень чувствительны к pH среды. В сильно щелочных и сильно кислых средах они не флотируют. Катионные собиратели могут быть использованы при обогащении сульфидных и несульфидных минералов.

3.5. Физико-химические критерии оценки собирательной способности ионогенных ПАВ

Собирательные способности, как и другие характеристики ПАВ, зависят от наличия гидрофильных и гидрофобных (олеофильных) фрагментов в молекулах. Общее свойство коллоидных ПАВ - способность образовывать мицеллы выше определенной критической концентрации. Работа мицеллообразования ПАВ в аполярном органическом растворителе определяется, в основном, изменением енергии сольватации полярных групп при их переходе из объема органической фазы в объем мицеллярных ассоциатов и, таким образом, характеризует гидрофильность ПАВ. Работа мицеллообразования ПАВ в предельном полярном растворителе (воде) определяется изменением энергии сольватации аполярных частей ПАВ при переходе из объема водной фазы в объем мицеллы и характеризует гидрофобность ПАВ.

Отношение работ мицеллообразования в аполярной органической $W_{M(O)}$ и водной $W_{M(B)}$ средах можно использовать как критерий коллоидно-химических свойств - гидрофильно-олеофильное соотношение (ГОС).

$$ГОС = \frac{W_{M(O)}}{W_{M(B)}}$$

Образование мицелл в аполярных растворителях является, в основном, следствием электростатических (кулоновских) взаимодействий полярных групп ионогенных ПАВ. Образование мицеллярных ассо-

циатов в воде обусловлено преимущественно неэлектростатическими (гидрофобными) взаимодействиями аполярных участков ПАВ.

Для расчета $W_{M(o)}$ и $W_{M(в)}$ используют экспериментально определенные величины критических концентраций мицеллообразования ПАВ в бензоле $C_{K(o)}$ и воде $C_{K(в)}$

$$W_{M(o)} = RT \ln C_{K(o)} \quad ; \qquad W_{M(в)} = RT \ln C_{K(в)}$$

Работа мицеллообразования зависит от вкладов полярных и метиленовых групп

$$W_{M(o)} = W_{P(o)} \pm W_{CH_2(o)} \cdot n_{CH_2}$$

$$W_{M(в)} = - W_{P(в)} + W_{CH_2(в)} ,$$

где W_P – вклад полярной группы ПАВ в свободную энергию мицеллообразования;

W_{CH_2} – вклад метиленовой группы в свободную энергию мицеллообразования;

n_{CH_2} – число метиленовых групп.

Существует зависимость между ГОС и эффективностью флотации*. Оптимальные условия для взаимодействия ионогенных ПАВ и ионов минеральной поверхности с образованием малорастворимого соединения создаются гомологами, имеющими значения ГОС в пределах 0,8–I,2.

Увеличение значений ГОС выше I,2 означает усиление гидрофильных свойств собирателей и приводит к повышению растворимости соединений, образованных собирателем и минеральной поверхностью.

Уменьшение значений ГОС от I,2 до 0,8 подразумевает увеличение гидрофобных свойств собирателей, что приводит к образованию в растворе мицелл (уменьшению активной части собирателя) и к перезарядке поверхности (перемасливанию).

Гомологический ряд в целом может быть охарактеризован с по-

---

* Свиридов В.В., Гомзиков А.И., Хохлов В.В. Анализ гидрофильно-олеофильного соотношения ионогенных ПАВ//Коллоидн.ж., 1981.– Т.43, №6.–С.II2I–II27;
Свиридов В.В., Гомзиков А.И., Скрылев Л.Д. Гидрофильно-олеофильное соотношение анионных поверхностно-активных веществ как критерий их собирательной способности// Изв.вузов. Цветн. металлургия.–№6.–С. 45–49.

мощью величины, представляющей собой отношение сумм вкладов свободных энергий мицеллообразования полярной и метиленовой групп

$$\rho = \frac{W_{p(o)} + W_{p(в)}}{W_{CH_2(o)} + W_{CH_2(в)}} = \frac{\sum W_p}{\sum W_{CH_2}} = \frac{\Delta G_p^\circ}{\Delta G_{CH_2}^\circ}.$$

Коэффициент гидрофильности ρ равен по абсолютной величине числу метиленовых групп в углеводородном радикале ПАВ, при котором их ГОС = I, т.е. при равенстве работ мицеллообразования в органической и водной фазах. Коэффициент гидрофильности в первом приближении равен отношению стандартных энергий сольватации полярной и метиленовой групп и автоматически учитывает влияние природы функциональной группы молекулы ПАВ на величину ГОС гомологического ряда.

Сравнение величин ρ различных гомологических рядов ПАВ позволило установить, что влияние полярной группы на коэффициент гидрофильности определяется, в первую очередь, кислотно-основными свойствами ПАВ и связано со значением отрицательного логарифма константы ионизации ($pK_и$). Кислотно-основные свойства собирателя влияют на растворимость образуемых им соединений с минеральной поверхностью.

Собиратели, принадлежащие к гомологическим рядам ПАВ со значениями ρ I6-20 (сильно гидрофильные), проявляют свои собирательные способности в более широком интервале значений pH, чем собиратели, принадлежащие к гомологическим рядам, характеризующимся меньшими значениями ρ (4-I0).

3.6. Механизм флотационного действия неионогенных собирателей

Аполярные собиратели не имеют ионизирующихся групп и поэтому весьма мало растворимы в воде. Длительное время аполярные собиратели применялись в тех случаях, когда поверхность минерала обладала естественной гидрофобностью (молибденит, угли, металлическая медь, сера, тальк). Сейчас аполярные собиратели широко применяют как дополнительные для снижения расхода гетерополярных собирателей и улучшения флотации крупных частиц, сростков полезных минералов с породой и шламов (возможность флотации крупных частиц позволяет снизить затраты энергии на измельчение руды перед обогащением).

Взаимодействие аполярных собирателей в пульпе с поверхностью минерала происходит, если они способны смачивать минерал лучше, чем вода. Смачиваться гидрофобной углеводородной жидкостью могут не только естественно, но и искусственно гидрофобизированные материалы. При столкновении капелек неионогенных собирателей с гидрофобной поверхностью минерала собиратель закрепляется на ней в виде отдельных линзочек. Такое взаимодействие с поверхностью происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса.

На рис.3.4. изображена частица минерала с линзочкой углеводородного масла, растекшейся по гидрофобным радикалам полярного собирателя.



Рис.3.4. Расположение на минерале аполярного собирателя,введенного в пульпу дополнительно к полярному собирателю: I - линзочка аполярного (дополнительного) собирателя; 2 - молекула полярного собирателя

В качестве аполярных собирателей широко используются недорогие и недефицитные керосин, трансформаторное, веретенное масло и мазут.

В настоящее время показано, что своеобразной мерой гидрофобизирующего действия углеводородов служит их вязкость: чем выше вязкость исходного аполярного собирателя, тем эффективнее гидрофобизация. Удалось также заметить, что для многих минералов применение неочищенных нефтепродуктов (содержащих сернистые соединения и ароматические углеводороды) улучшает результаты флотационного разделения.

Поскольку аполярные собиратели в воде не растворяются, для равномерного распределения в объеме пульпы их специально обрабатывают, подавая в процесс в виде эмульсий. Применяя такие эмульсии, следует учитывать, что они способны подавлять пенообразование. В этом случае особое внимание приходится уделять выбору вспенивателей.

3.7. Классификация пенообразователей (вспенивателей)

Пенообразователи

Анионные	Катионные	Неионогенные
I. Алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты	Пиридиновые основания	I. Алифатические спирты
2. Фенолы		2. Простые и сложные эфиры
		3. Сосновые масла

3.8. Механизм действия пенообразователей

Пенообразователи адсорбируются на границе раздела фаз "жидкость-газ" и этим оказывают влияние на размеры (дисперсность) воздушных пузырьков, препятствуют слиянию пузырьков, повышая их прочность, регулируют скорость подъема пузырьков в пульпе и прочность прикрепления минеральных частиц к пузырькам воздуха.

Чистые жидкооти при полном отоутствии поверхностно-активных веществ не образуют уотойчивой пены из-за быстрого разрушения пузырьков. Молекулы пенообразователей располагаются на поверхностях раздела жидкость-газ. Полярная часть молекулы пенообразователя поляризует и ориентирует молекулы воды в поверхностных пленках, замедляя тем самым стекание жидкости под действием силы тяжести (рио.3.5).

Пенообразователи, ориентируя молекулы воды, создают пространотвенные отруктуры, замедляющие утончение и разрыв пленок. Для еще большего повышения уотойчивости пены иногда добавляют загустители, повышающие вязкость жидкости в пленках (белки, карбоксиметилцеллюлоза).

Органические жидкости, быстро растекающиеоя по поверхности воды, могут гасить пенообразование. Иногда даже малые количества жидких жирных кислот, жироз, углеводородов (10^{-5} - 10^{-3}%) вытесняют пенообразователи из поверхностного слоя пузырьков, резко понижая их прочность.

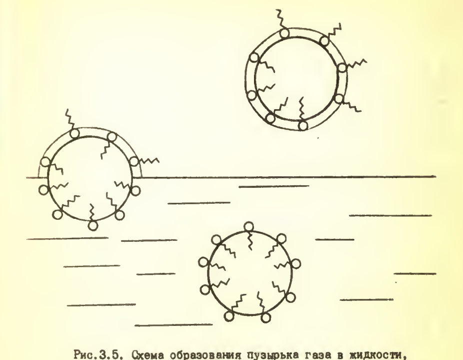


Рис.3.5. Схема образования пузырька газа в жидкости, на поверхности раствора и в воздухе в присутствии полярного пенообразователя

Строение полярных пенообразователей аналогично строению полярных собирателей. Отличается длина углеводородной цепи в радикале: $C_6 - C_9$ у вспенивателей, C_{12} - у собирателей. В ряду нормальных спиртов наибольшим пенообразующим действием обладает октиловый спирт, затем - гептиловый и гексиловый. В реальных условиях флотации эта последовательность не всегда соблюдается, потому что в пульпе могут образовываться высокодисперсные осадки, соли ионогенных собирателей с ионами пульпы, способствующие гашению пены. Гасящее действие таких осадков и эмульсий неионогенных собирателей приходится компенсировать загрузкой в пульпу дополнительных порций пенообразователей. Минерализованная пена - продукт флотации - более устойчива, чем пена без частиц минерала, потому что всплывающие частицы препятствуют стоку воды с выпуклых повер-

хностей пузырьков чисто механически и этим способствуют стабилизации пены.

Вспениватели, в состав которых входят ионогенные группы, сами способны взаимодействовать с поверхностью минералов, что затрудняет регулирование собирательной и пенообразующей способности применяемой смеси реагентов. Неионные вспениватели при той же длине углеводородной цепи несколько эффективнее ионных и, что еще важнее, их ионообразующее действие не зависит от pH пульпы, они меньше взаимодействуют с минеральной поверхностью.

Неорганические электролиты преднамеренно не добавляются в пульпу, но растворимые соли, содержащиеся в рудах и угле, способны вмешиваться в процесс пенообразования. Придавая пене вязкость, они действуют как стабилизаторы пены.

3.9. Классификация реагентов-модификаторов флотации

Неорганические		Органические	
а. кислоты	Неионогенные	Анионные	Катионные
б. щелочи			
в. соли			

Неионогенные - крахмал, декстрин, танниды, полиакриламидгель, полиоксиэтилен.

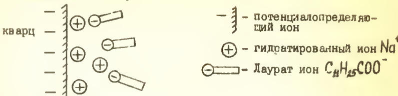
Анионные - щавелевая кислота, концентраты сульфитно-спиртовой бражки, нитролигнин, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, этансульфонат целлюлозы, сульфат целлюлозы.

Катионные - мочевиноформальдегидные смолы, полиэтиленполиамины.

3.10. Механизм действия реагентов - модификаторов флотации

Реагенты-регуляторы применяются для повышения селективности флотации или повышения степени извлечения минералов. Влияя на взаимодействие собирателя с минералами, они усиливают или ослабляют гидрофобизацию их поверхности. Например, в отсутствии активирующих ионов карбоксильные собиратели, хотя и ориентируются вблизи поверхности силикатов (кварц, полевой шпат), но не снижают их смачиваемость водой и не способствуют флотации даже при больших расходах реагента.

а. в отсутствии активатора



б. в присутствии активатора

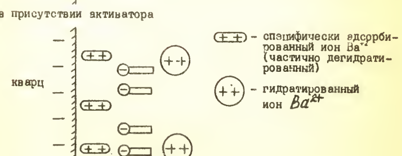


Рис.3.6. Распределение ионов лаурата на поверхности раздела кварц-раствор

Отсутствие гидрофобизации объясняется отталкиванием анионов собирателя отрицательно заряженной поверхностью кварца, расположением их во внешней обкладке двойного электрического слоя. При активации кварца катионами бария ионы собирателя взаимодействуют с ионами бария и ориентируются своей аполярной группой на минеральной поверхности в сторону водной фазы (рис.3.6). Анионы также могут способствовать более прочному закреплению ионогенных собирателей. В качестве активаторов применяются неорганические вещества.

Флотореагенты - депрессоры избирательно повышают смачиваемость минералов, флотация которых должна быть подавлена. Возможно представить несколько вариантов подавляющего действия реагентов (рис.3.7).

В качестве подавителей применяют закрепляющиеся на поверхности минералов органические соединения, содержащие большое количество полярных групп, способных удерживать молекулы воды с помощью водородных связей. Такие подавители растворимы в воде, после закрепления они гидрофилизуют минеральную поверхность. Органические

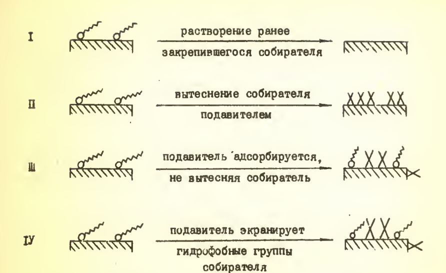


Рис.3.7. Схема различных механизмов действия подавителей. Состояние поверхности частицы минерала:
а - перед воздействием депрессора;
б - после воздействия депрессора

подавители способны сорбироваться на поверхности за счет электростатического, диполь-дипольного взаимодействия или водородными связями.

К модификаторам флотации относятся также регуляторы состояния среды. Создание оптимальных условий для функционирования собирателей и пенообразователей достигается: а) установлением необходимой pH среды; б) удалением из жидкой фазы пульпы ионов, уменьшающих концентрацию собирателя и пенообразователя в пульпе; в) регулированием значений окислительно-восстановительного потенциала пульпы. Оптимизировать перечисленные факторы можно введением неорганических соединений или электрохимической обработкой пульпы.

3.11. Классификация реагентов-флокулянтов

Коагулянты	Флокулянты	
Неорганические электролиты	Природные высокомолекулярные вещества	Синтетические флокулянты
	а) полисахариды,	а) неионные,
	б) органические белковые материалы,	б) анионные,
	в) технические смеси веществ	в) катионные

Неорганические электролиты - известь, едкий натр, соляная кислота, серная кислота, хлорид натрия, сульфат магния, гипо, алюмокалиевые квасцы.

Полисахариды - крахмал, декстрин (активно действуют в нейтральных и слабощелочных пульпах).

Органические белковые материалы - желатин, казеин, альбумин.

Технические смеси веществ - картофельная мезга, белковые гидролизные дрожжи, мука из водорослей, столярный клей, жмыхи, шроты.

Синтетические флокулянты:

Неионные - полиакриламид, полиэтиленоксид (полиокс), поливиниловый спирт.

Анионные - натрийкарбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), полиакрилат натрия, гидролизованный полиакриламид.

Катионные - мочевиноформальдегидные смолы, полиэтиленимин, соли четвертичных пиридиновых оснований.

3.12. Механизм действия флокулянтов

При переработке пенного продукта флотации для его сгущения используются коагулянты и флокулянты. Пенный продукт флотации - минерализованная пена - представляет собой суспензию, устойчивость которой является результатом проведенной ранее гидрофобизации твердых частиц. Адсорбционные слои собирателей, закрепившиеся на частицах минералов, связывают прилегающие к ним тонкие слои воды, образуя вокруг частицы своеобразную защитную оболочку повышенной прочности и вязкости.

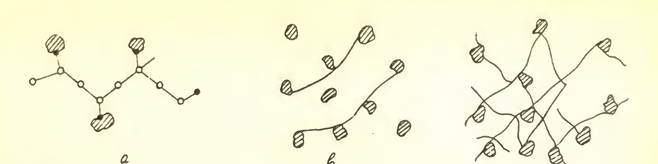
Защитные оболочки, обволакивая твердые частицы, предотвращают их сцепление. Прочное закрепление собирателей на твердой поверхности приводит к высокой прочности адсорбционных слоев, к выраженной способности сопротивляться деформации и разрушению при столкновениях твердых частиц. Твердые частицы при этом приобретают свойство скользить относительно друг друга, не слипаясь. Слипание твердых частиц пенного продукта, необходимое для их осаждения, может быть осуществлено при введении коагулянтов или флокулянтов.

Коагулирующее действие электролитов определяется разрушением защитных оболочек частиц суспензии при изменении электрических характеристик системы. Электрические заряды - двойной электрический слой - возникают на поверхности минеральных частиц при адсорбции собирателей, не только ионов, но и электронейтральных молекул. Двойной электрический слой может образовываться не только за счет адсорбции ионов. В случае электронейтральной молекулы двойной электрический слой образуется за счет поляризации органического вещества, за счет того, что положительные и отрицательные концы диполей органической молекулы притягиваются к твердой поверхности неодинаково. Частицы суспензии заряжены одноименно, поэтому силы отталкивания при сближении одинаково заряженных частиц препятствуют их слиянию. И электрические заряды твердых частиц суспензии, и их защитные гидратные оболочки являются причинами, обусловливающими устойчивость суспензий.

Под влиянием неорганических коагулянтов происходит сжатие двойного электрического слоя, снижение величины электрического заряда частиц, благодаря чему силы отталкивания между ними уменьшаются, образуются агрегаты частиц, которые выпадают в осадок (рис.3.9). Обычно уменьшение электрических зарядов частиц и снижение прочности их защитных оболочек происходит одновременно. Добавление коагулянтов не всегда способствует эффективному сгущению суспензии, хотя расход их, как правило, очень велик.

Высокомолекулярные флокулянты осаждают суспензии в десятки и сотни раз быстрее, чем неорганические электролиты. Органические полиэлектролиты также могут изменять величину и знак заряда частиц. Но флокуляция многих суспензий проходит и под действием неионных флокулянтов, т.е. тогда, когда потенциал двойного электрического слоя не изменяется или изменяется незначительно.

Флокулянтами служат высокомолекулярные вещества, образующие



Схемы адсорбций линейной (а) и глобулярной (б) молекулой полиакриламида взвешенных частиц пульпы: (в) - при недостатке полиакриламида; (г) - при избытке полиакриламида

- схема звена полиакриламида
- углеводородная часть
- функциональная группа
- взвешенные частицы пульпы

Рис.3.8. Схема флокуляции взвешенных частиц пульпы полиакриламидом

с находящимися в воде твердыми частицами пульпы трехмерные структуры, агрегаты, хлопья, комплексы. Флокуляцией называют осаждение минеральных частиц макромолекулами водорастворимого полимера, теряющего растворимость вследствие адсорбции этих частиц. В водных растворах полимерные флокулянты существуют в виде линейных гибких цепей с массивными звеньями или свернуты в клубки (глобулы) (рис.3.8). Активными центрами флокуляции являются функциональные группы полимера.

Эти функциональные группы растворенного в воде полимера до введения в пульпу служат центрами гидратации, но адсорбирующиеся минеральные частицы пульпы вытесняют молекулы растворителя. Между флокулируемыми кусочками создаются полимерные углеводородные "мостики" (рис.3.8 а,б). Флокулянт с адсорбированными на нем частицами теряет растворимость. Таким образом, формируются флокулы, внушительные размеры которых приводят к увеличению скорости их оседания. Отличие истинной флокуляции от коагуляции состоит в том, что при флокуляции нет необходимости стремиться к достижению непосредственного контакта осаждаемых частиц пульпы друг с другом. Именно поэтому флокуляция обычно протекает быстрее,чем коагуляция.

Взаимодействие флокулируемых частиц с флокулянтом может быть обусловлено межмолекулярными силами - силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, или химическими связями - ионными и ковалентными. Флокулянты должны иметь достаточную для быстрого осаждения длину макромолекулы. Верхний предел молекулярной массы ограничивается растворимостью в воде; чем выше молекулярная масса, тем ниже растворимость.

Флокулянт должен содержать достаточное для эффективной адсорбции количество функциональных групп, равномерно расположенных вдоль цепи полимера. Знак и величина электрического заряда цепи флокулянта также влияют на вероятность сближения минеральной частицы и флокулянта для протекания адсорбции и образования полимерных мостиков. Исключительно важна оптимальная дозировка флокулянта. Обычно флокулянты применяют в виде сильно разбавленных водных растворов (0,I-0,2%), что обеспечивает наиболее полное смешивание суспензии с раствором флокулянта. Но следует учитывать, что наряду с флокуляцией органические высокомолекулярные вещества могут способствовать стабилизации частиц в коллоидных растворах и суспензиях. Только при оптимальной дозировке флокулянта образуются

не связанные между собой хлопья, способные к быстрому осаждению. И при недостатке, и при избытке полимера (рис.3.8, в,г) флокуляция протекает неэффективно.

Стабилизирующее (защитное) действие полимеров может быть вызвано гидрофилизацией поверхности твердых частиц (при очень малых дозах полимера), образованием сетчатых структур, препятствующих осаждению (при очень больших дозах полимера) или пептизацией за счет перезарядки минеральной поверхности (рис.3.9,в).

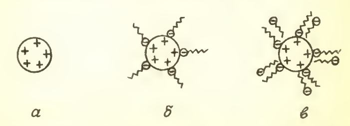


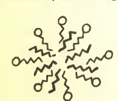
Рис.3.9. Схема механизма коагуляции и перезарядки частиц суспензии при пептизации: а - устойчивый золь; б - коагуляция; в - пептизация

Для достижения равномерного распределения флокулянта в объеме пульпы часто практикуется не дозирование его в определенном пункте технологической линии, а дробная подача в нескольких точках по пути транспортирования концентратов. Следует избегать сильного и длительного перемешивания пульпы при использовании флокулянтов, потому что оно приводит к разрушению флокул и пептизации.

Пептизацией называется явление, обратное коагуляции и флокуляции, - расщепление агрегатов частиц под действием растворителя или добавленных в раствор реагентов-пептизаторов. Пептизаторы (диспергаторы), как и стабилизаторы эмульсий, относят к вспомогательным реагентам, применяемым при флотации. Пептизаторы рекомендуется использовать для уменьшения отрицательного воздействия шламов на основной флотационный процесс. Пептизацию осуществляют чаще всего добавлением в пульпу реагентов, способствующих гидрофилизации частиц (жидкое стекло, едкие щелочи, сода).

Стабилизаторы эмульсий приходится использовать для получения

устойчивых дисперсий (эмульсий) тех флотореагентов, которые необходимо равномерно распределить по всему объему пульпы, несмотря на их слабую растворимость в воде. В качестве стабилизаторов эмульсий могут выступать водные растворы ПАВ, способные растворять неполярные органические соединения за счет проникновения последних внутрь мицелл ПАВ или глобул макромолекул. На рис. 3.10, а схематически изображено растворение неполярных углеводородов благодаря их размещению во внутренней части мицеллы ионогенных ПАВ. Для неионогенных ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые группы, возможно расположение капелек масла внутри полиоксиэтиленовых цепей (см.рис.3.10.б).



а - ионогенных ПАВ



б - неионогенных ПАВ

поверхностно-активное вещество

молекулы углеводородов

Молекула неионогенного ПАВ

Полиоксиэтиленовая цепь — углеводородная цепь

- капельки углеводородов

Рис.3.10. Схематическое изображение растворения малорастворимых органических соединений в водных растворах ПАВ

4. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ, НАИБОЛЕЕ ШИРОКО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ФЛОТАЦИОННОЙ ПРАКТИКЕ

4.I. Ионогенные собиратели

Карбоновые кислоты и их соли.

Карбоновые кислоты обладают слабыми кислотными свойствами, константа их диссоциации имеет величину от $1{,}4\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-4}$. Важнейшая реакция карбоксильной группы – замещение водорода в карбоксильной группе:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + NaOH \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix} + H_2O$$

при взаимодействии с неорганическими солями и основаниями. Образовавшиеся соли очень слабых карбоновых кислот и сильных оснований легко гидролируются. При этом получается исходная слабая кислота и основание, реакция среды щелочная.

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + NaOH$$

Сама карбоксильная группа устойчива к нагреванию в водной среде и к окислительным реагентам в пульпе.

Одноосновные карбоновые кислоты алифатического ряда часто называют жирными кислотами, потому что впервые их получили гидролизом жиров. Они могут быть насыщенными и ненасыщенными, содержащими двойные связи. Ненасыщенные карбоновые кислоты имеют более низкую температуру плавления, чем насыщенные. Например, стеариновая кислота (октадекановая) $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ плавится при 69–70°С, олеиновая (9-октадеценовая) $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$ плавится при 13-16°С, линолевая кислота (9,12-октадекадиеновая) $CH_3(CH_2)_3-(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$ плавится при -5°С, линоленовая кислота (9,12,15-октадекатриеновая) $C_2H_5(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$ плавится при -11-13°С.

Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты представляют собой

дорогие и дефицитные реагенты. Их заменяют более дешевым олеином.

Кислота олеиновая техническая (олеин) наиболее известна среди жирно-кислотных собирателей. Ее получают из пищевых жиров путем их гидролиза (см.с. 19). Используется непосредственно в виде растворов в керосине или водных растворов натриевых мыл. Часто приходится эмульгировать в воде олеин или его раствор в керосине с помощью стабилизаторов (соды, жидкого стекла, поверхностно-активных веществ) или ультразвука. Иногда растворимость собирателя увеличивают продувкой эмульсии жирной кислоты воздухом или кислородом для образования в ней гидроперекисной группы.

. В настоящее время вместо олеиновой кислоты, получаемой из пищевого сырья, широко используют другие карбоксильные собиратели - продукты переработки нефтяных фракций, древесины, или отходы при рафинировании жиров, которые рассматриваются далее.

Мыло сырое сульфатное представляет собой водный раствор смеси приблизительно равных количеств натриевых солей жирных и смоляных кислот. Применяется как анионный собиратель, обладающий пенообразующим действием, при флотации руд черных металлов и горно-химического сырья в виде водных растворов с концентрацией до 20%, часто в присутствии пеногасителей. Мыло сырое сульфатное является отходом сульфатно-целлюлозного производства, когда растительное сырье хвойных пород обрабатывают при 160-185° варочным щелоком, содержащим едкий натр и сульфит натрия. После такой обработки сульфатное мыло выделяется отстаиванием. Содержащиеся в нем смоляные (канифольные) кислоты - изомерные ненасыщенные трициклические карбоновые кислоты $C_{19}H_{29}COOH$. Мыло сырое сульфатное подвергают дальнейшей переработке.

Масло талловое сырое получается разложением сульфатного мыла серной кислотой, отделением и промывкой образовавшегося масла. Смоляные (канифольные) кислоты понижают флотационные характеристики таллового масла, они способствуют обильному вспениванию, что приводит к загрязнению флотационных концентратов пустой породой. Для отделения смоляных кислот талловое масло подвергают вакуумной перегонке и получают масло талловое дистиллированное, в котором смоляных кислот остается около 30-40%. При ректификации сырого таллового масла можно получить кислоты жирные ректифицированные (ректифицированное талловое масло), содержащие смоляных кислот

менее 3%. Таким образом, только жирнокислотная фракция - смесь олеиновой, линолевой и линоленовой кислот - универсальный и эффективный заменитель технического олеина.

Жирные кислоты можно получить и синтетическим путем -окислением нефтепродуктов. Кислоты жирные синтетические получаются окислением твердого парафина, представляющего собой смесь алифатических предельных углеводородов C_{18}-C_{35}, кислородом воздуха в присутствии катализаторов (см.с. 21). Побочными продуктами окисления являются высшие спирты, альдегиды, кетоны, перекиси. Синтетические жирные кислоты выделяются дистилляцией и ректификацией и представляют собой смеси неопределенного химического состава. Для характеристики таких смесей используются специальные общеупотребительные величины. Например, кислотное, эфирное, иодное число и число омыления. Кислотное число (число нейтрализации) - масса КОН в мг, необходимая для нейтрализации I г органического вещества, что характеризует содержание свободных кислот. Определяется титрованием анализируемого раствора спиртовым раствором КОН. Эфирное число - масса КОН (в мг), необходимая для омыления сложных эфиров, содержащихся в I г органического вещества. Характеризует содержание сложных эфирных групп. При определении эфирного числа в образце предварительно нейтрализуют свободные кислоты, затем вещество кипятят со спиртовым раствором КОН, избыток щелочи оттитровывают раствором HCI. Число омыления - масса КОН (в мг), необходимая для взаимодействия со свободными кислотами и сложными эфирами, содержащимися в I г органического вещества. Оно равно сумме кислотного и эфирного чисел. Для определения числа омыления анализируемое вещество кипятят со спиртовым раствором КОН, избыток щелочи оттитровывают раствором HCI. Иодное число представляет собой массу иода (в г), присоединяющегося к I00 г органического вещества. Оно характеризует степень ненасыщенности органических соединений. Для определения иодного числа к раствору анализируемого вещества в $CHCI_3$ или CCI_4 приливают раствор Br_2 , после завершения реакции прибавляют избыток KI и оттитровывают раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ иод, выделившийся при взаимодействии с непрореагировавшим бромом.

Кислоты жирные синтетические выпускаются следующими фракциями (в скобках приведены кислотные числа фракций): C_7-C_9 (370-410);

C_{10}–C_{16} (220-265), C_{17}–C_{20} (195-200). Эти кислоты используются при флотации в виде водных растворов натриевых мыл, как правило, совместно с другими анионными собирателями, например, омыленным талловым маслом или олеиновой кислотой. Синтетические жирные кислоты -умеренно токсичные вещества, они оказывают раздражающее действие на неповрежденную кожу и слизистые оболочки. Кислоты C_5–C_{10} способны проникать через неповрежденную кожу и слизистые оболочки в организм человека.

Кубовый остаток СЖК (кислоты синтетические C_{20} и выше) - отход дистилляции синтетических жирных кислот, представляет собой смесь карбоновых кислот C_{20} и выше,оксикислот, эфирокислот и неомыляемых веществ.

Окисленные жидкие нефтяные углеводороды (окисленные уайт-спирит, керосин, рисайкл) получаются окислением соответствующих фракций кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Уайт-спирит-бензин-растворитель-фракция бензина перегонки с температурой кипения 165-200°С, керосин - смесь жидких углеводородов C_9–C_{16}, выкипающая при 200-300°С. Окисленные уайт-спирит, керосин, рисайкл представляют собой смеси карбоновых и оксикарбоновых кислот, углеводородов, эфирокислот.

Окисленный петролатум получают окислением соответствующей фракции (смеси парафина, церезина и масла - отхода при очистке высококачественных смазочных масел, получаемых из парафиновых нефтей), представляет собой смесь различных продуктов окисления петролатума.

Кубовый остаток от дистилляции высших жирных спиртов (реагент КОС) получается в качестве отхода производства высших жирных спиртов методом прямого окисления парафина (жирных кислот содержит не менее 15%).

Жирные кислоты и их технические смеси хорошо флотируют не содержащие кремнезема минералы щелочноземельных металлов (кальцит, флюорит, шеелит, апатит, барит, витерит) и карбонатов черных металлов (сидерит, родохрозит), минералы оксидов железа (гематит, магнетит, бурые железняки) и марганца (пиролюзит).

Кислоты нефтяные - анионный собиратель, состоящий из нафтеновых кислот и их натриевых солей с примесью углеводородов. Нафтеновые кислоты - алициклические монокарбоновые кислоты, содержащие пятичленный углеводородный цикл.

$$CH_2-CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \quad C \quad H \quad C{=}O,\ OH$$

$$CH_2-CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \quad C \quad H \quad CH_2-C{=}O,\ OH$$

Циклопентилкарбоновая и циклопентилуксусная кислоты - простейшие представители нафтеновых кислот, которые представляют собой вязкие жидкости с неприятным запахом и температурой плавления -80°С, плохо растворимы в воде. Соли щелочных металлов нафтеновых кислот - нафтенаты - хорошо растворяются в воде. Нафтеновые карбоновые кислоты несколько сильнее, чем н-парафиновые с тем же числом атомов углерода. Нафтеновые кислоты - отходы нефтеперерабатывающей промышленности - извлекают при щелочной очистке керосиновых, газойлевых, соляровых и других дистиллятов. Марка мылонафт изготавливается концентрированием щелочных остатков (например, высаливанием $NaCl$). Это мазеобразный продукт, содержащий Na -соли нефтяных кислот, применяется при флотации в виде водных растворов с концентрацией до 20%. Асидол-мылонафт получают обработкой щелочных отходов серной кислотой в количестве, недостаточном для полного раскисления нафтеновых мыл. Асидол изготовляют также, как асидол-мылонафт, но серной кислоты берут в таком количестве, которое обеспечивало бы полное раскисление всех нафтеновых кислот. В асидоле содержится до 50% нафтеновых кислот и почти столько же углеводородов, что объясняется взаимной растворимостью нефтяных кислот и минерального масла. Вакуумной перегонкой асидола получают дистиллированные нефтяные кислоты, очищенные от минеральных масел (до 3%).

Все марки нафтеновых кислот после омыления содой или едким натром могут использоваться в виде водных растворов или непосредственно, а также в виде эмульсий в воде. Они используются при флотации несульфидных минералов как анионные собиратели, обладающие

пенообразующим действием. Расход их при флотации больше, чем олеиновой кислоты, но они значительно дешевле, менее чувствительны к понижению температуры пульпы и присутствию солей жесткости.

Как флотореагенты применяются и так называемые соапстоки и продукты их переработки. Перед гидрогенизацией пищевых растительных масел производится их рафинирование с целью освобождения от свободных жирных кислот, одорирующих и красящих веществ, соединений фосфора. Растительные масла нейтрализуют растворами соды, при этом образуются мыла (соапстоки), которые удаляют многократной промывкой горячей водой или слабым раствором $NaCl$. Флотореагент смола госсиполовая является смесью жирных кислот растительных масел, продуктов высокотемпературного окисления и превращения госсипола (название по родовому латинскому имени хлопчатника) и соединений, образующихся при гидролизе и конденсации белков и фосфатидов. Производится как отход в виде кубового остатка (гудрона) при перегонке жирных кислот, выделенных из черного хлопкового соапстока. Применяется как собиратель в смеси с омыленным сырым талловым маслом.

Алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты

Алкилсульфаты - алкиловые эфиры серной кислоты. Их Na -соли, содержащие от 8 до I8 атомов углерода, применяются в качестве ПАВ.

Алкилсульфаты на основе синтетических жирных первичных спиртов представляют собой смесь алкилсульфатов натрия $CH_3(CH_2)_nOSO_3Na$ где n от 9 до I5. Получаются при взаимодействии синтетических жирных первичных спиртов фракции C_{12}-C_{16} с олеумом и последующей нейтрализации (см.с. 15).

Моющее средство "Прогресс" получается сульфированием и нейтрализацией смеси олефинов C_6-C_{16} серной кислотой (см.с. 12), представляет собой смесь натриевых солей сернокислых эфиров вторичных спиртов, где углеводородный радикал содержит 4-I4 атомов углерода.

Сульфонолы - технические продукты, содержащие 40-85% по массе анионных ПАВ - алкибензолсульфонатов $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ (n = I0-I8) и от 5 до 40% сульфата натрия. Получаются сульфированием смесей алкилбензолов олеумом (раствором SO_3 в безводной H_2SO_4 и нейтрализацией раствором едкого натра, см. с. 14 .

Особенности собирателей, содержащих сульфогруппы: они являются более сильными кислотами, чем жирные карбоновые кислоты, обладают поверхностно-активными свойствами не только в щелочной, но и в кислой среде, кальциевые и магниевые соли этих кислот растворимы в воде. Применение при флотации сульфатов и сульфокислот зависит от длины углеводородного радикала. При содержании C_8-C_{12} реагенты обладают свойствами вспенивателей, если углеродных атомов более 12, то реагенты приобретают свойства собирателей.

Алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты могут применяться в качестве заменителей жирных карбоновых кислот при необходимости флотации в кислой среде, флотации растворимых солей и разделении кальциевых минералов, при флотации в присутствии большого количества солей жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты применяют в виде 1-15% водных растворов. Как правило, их рекомендуют применять совместно с карбоксилсодержащими и углеводородными собирателями.

Дитиокарбонаты (ксантогенаты)

Ксантогенаты представляют собой калиевые или натриевые соли алкилксантогеновых кислот $R{-}O{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow SMe\end{smallmatrix}$ Me = K^+ или Na^+

Ксантогенаты получают путем взаимодействия спирта, щелочи и сероуглерода (см. с. 14). Выпускаются этиловый, изопропиловый, бутиловый и высшие ксантогенаты (амиловый, изоамиловый, из фракций спиртов C_5-C_6, C_7-C_9 и др.). Они содержат примеси карбонатов, тиокарбонатов, сульфатов, сульфидов.

Ксантогеновые кислоты являются кислыми О-эфирами дитиоугольной кислоты $R{-}O{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow SH\end{smallmatrix}$. Это нестойкие вязкие жидкости с неприятным запахом. В присутствии влаги они разлагаются на сероуглерод и спирт.

$$R{-}O{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow SH\end{smallmatrix} \longrightarrow ROH + CS_2$$

Соли ксантогеновых кислот более устойчивы: ксантогенаты щелочных металлов хорошо растворяются в воде и кристаллизуются из воды. Будучи солями сильных оснований и слабых кислот, они гидролизуются особенно активно в кислой среде (pH $<$ 4) при повышении температуры

$$R\text{-}O\text{-}C\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow SK}{}} + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}OH + C\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow S}{}} + KOH$$

В сильнощелочных средах ксантогенаты также разлагаются.

$$R\text{-}O\text{-}C\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow SK}{}} + 2KOH \longrightarrow R\text{-}O\text{-}C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow SK}{}} + K_2S + H_2O$$

Соли тяжелых металлов ксантогеновых кислот плохо растворяются в воде; чем меньше растворимость этих солей, тем более эффективно может протекать процесс закрепления ксантогенатов - собирателей на поверхности минералов, тем успешнее осуществляется флотация.

$$R\text{-}O\text{-}C\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow S - Me - S \nearrow}{}}\overset{S \searrow}{} C\text{-}O\text{-}R$$

Ксантогенаты неустойчивы к окислению, могут в пульпах взаимодействовать с окислителями и с кислородом воздуха, образуя диксантогенаты -

$$2\ R\text{-}O\text{-}C\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow S^-}{}} \rightleftharpoons R\text{-}O\text{-}C\overset{\nearrow S\ \ S\searrow}{\underset{\searrow S - S \nearrow}{}} C\text{-}O\text{-}R + 2\bar{e}$$

жидкости, малорастворимые в воде. Образование в пульпах диксантогенатов в небольших количествах может оказаться полезным, поскольку они способны как неполярные собиратели закрепляться на участках поверхности минералов, уже покрытых ксантогенатом, повышая гидрофобность минералов.

Ксантогенаты щелочных металлов - кристаллические порошки желтовато-белого цвета с характерным неприятным запахом. Хорошая растворимость их в воде допускает точную дозировку и равномерное распределение собирателя в объеме пульпы. При наличии в пульпе ионов тяжелых металлов возможен повышенный расход собирателя для достижения требуемой концентрации его в пульпе, поскольку возможно в этом случае выпадение его в осадок в виде солей тяжелых металлов.

Ксантогенаты применяются при флотации в виде 2-10% водных растворов, в очень кислых пульпах они неэффективны, использовать их нужно в щелочной среде и не повышая температуры. Возможно применение в слабокислой среде. В этом случае ксантогенат подается

в пульпу отдельными порциями. При флотации ряда руд удается получить более высокое извлечение при использовании сочетания нескольких собирателей, чем при добавлении одного более сильного собирателя (например, этилксантогенат применяют в смеси с другими собирателями). К достоинствам ксантогенатов относится отсутствие пенообразующих свойств и сродства к минералам пустой породы. Следует учитывать, что ксантогенаты токсичны. При работе с сухими веществами необходимо соблюдать общие меры предосторожности, такие же, как и при работе с другими ядовитыми веществами.

Дитиофосфаты (аэрофлоты)

Дитиофосфаты являются калиевыми, натриевыми или аммонийными солями диалкилдитиофосфорных кислот

$$(R\text{-}O)_2P(=S)SMe,$$

где Me-K^+, Na^+, NH_4^+, R -бутил, изобутил, изопропил, этил. Сухие порошкообразные аэрофлоты называют спиртовыми. Получаются аэрофлоты нагреванием соответствующих спиртов с пятисернистым фосфором и нейтрализацией поташом, содой или углекислым аммонием (см.с. 14).

Гидролизованные аэрофлоты (реагенты ТФ) - смеси диалкил- и диарилмонотиофосфатов с диалкил- и диарилдитиофосфатами и их свободными кислотами

$$(R\text{-}O)_2P(=S)SMe \qquad (R\text{-}O)_2P(=O)SMe \qquad (R\text{-}O)_2P(=S)OMe,$$

где R - бутил или крезил, Me- H^+, K^+, Na^+, NH_4^+. Их получают нагреванием соответствующих аэрофлотов с водой или спиртом до превращения 40-60% дитиофосфорных кислот в монотиофосфорные.

Дитиофосфорные кислоты довольно сильные, они вытесняют слабые кислоты из их солей

$$Na_2S + 2\,(R\text{-}O)_2P(=S)SH \longrightarrow (R\text{-}O)_2P(=S)SNa + H_2S\uparrow$$

$$2\ (RO)_2P(S)SH + K_2CO_3 \longrightarrow 2\ (RO)_2P(S)SK + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$NaCN + (RO)_2P(S)SH \longrightarrow (RO)_2P(S)SNa + HCN\uparrow$$

Аэрофлоты подвергаются гидролизу, особенно при нагревании и в кислых средах.

$$(RO)_2P(S)SH + 4H_2O \longrightarrow 2\,R{-}OH + 2H_2S + (HO)_3P{=}O$$

При нагревании выделяют сероводород.

$$2\ (RO)_2P(S)SH \longrightarrow (RO)_2P(S){-}S{-}P(S)(OR)_2 + H_2S\uparrow$$

Окисляются несколько труднее, чем ксантогенаты.

$$2\ (RO)_2P(S)S^- \rightleftharpoons (RO)_2P(S){-}S{-}S{-}P(S)(OR)_2 + 2e$$

Так же, как и ксантогенаты, аэрофлоты образуют с ионами тяжелых металлов труднорастворимые соли на поверхности минералов при флотации (преимущественно медно-свинцово-цинковых сульфидных руд). Аэрофлоты - менее сильные собиратели, чем ксантогенаты, но они действуют более избирательно, поэтому их чаще применяют при селективной флотации. Например, с их помощью получают медные и цинковые концентраты, отделенные от сульфидов железа.

Используют аэрофлоты в виде 5-10% водных эмульсий, а гидролизованные и непосредственно. Дитиофосфаты обладают выраженными кислотными свойствами и большой реакционной способностью, из смесей с другими реагентами они могут выделять вредные газы и вызывать ожоги. При их использовании необходимо тщательно продумывать последовательность технологических операций и строго соблюдать правила техники безопасности.

Меркаптаны

Меркаптаны (тиолы, тиоспирты) общей формулы $R-SH$ содержат тиольную или сульфгидрильную группу, которая обладает кислотными свойствами. Являясь слабыми кислотами, сульфгидрильные соединения легко растворяются е щелочах о образоеанием солей (меркаптидов)

$$R-SH + NaOH \longrightarrow R-SNa + H_2O$$

Взаимодействие с ионами тяжелых металлов приводит к образованию труднорастворимых слабодиссоциирующих меркаптидов

$$R-S-Me-S-R$$

Мягкие окислители реагируют с меркаптанами, окисляя их в дисульфиды

$$R-S-S-R$$

Большинство сульфгидрильных соединений имеют очень сильный и очень неприятный запах, поэтому практическое их применение затруднено. Во флотации используется меркаптобензотиазол (каптакс)

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-SH,$$

который получается конденсацией анилина, серы и сероуглерода. Используется при флотации окисленных и смешанных руд тяжелых цветных металлое в виде 2-3% водных растворов натриевой соли, получаемой обработкой меркаптобензотиазола едким натром или содой.

Катионные ообиратели

Катионные собиратели начали применятьоя сравнительно недавно, но их значение для флотационной практики непрерывно аозрастает. Амины - продукты замещения атомов водорода аммиака на органические радикалы. По числу замещенных атомоа водорода (I,2,3) различают соответственно первичные, аторичные, третичные амины, четвертичные аммонийные соли

$$H_2N-R_1 \qquad HN(R_1)(R_2) \qquad N(R_1)(R_2)(R_3) \qquad \left[\begin{matrix} R_1 & & R_3 \\ & N & \\ R_2 & & R_4 \end{matrix}\right]^{+} Cl^{-}$$

Все органические амины проявляют свойства оснований. Основность аминов объясняется способностью неподеленной электронной пары азота присоединять протон и образовывать соль:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

$$R_1-NH_2 + HCl \longrightarrow R_1-NH_3Cl \quad \text{или} \quad R_1-NH_2 \cdot HCl$$

гидрохлорид амина

$$\begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \nearrow \end{matrix} NH + CH_3COOH \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \nearrow \end{matrix} \overset{+}{N}H_2 \cdot CH_3COO^- \quad \text{ацетат амина}$$

В кислой и нейтральной среде в растворах соли аминов полностью диссоциированы:

$$NH_4 = NH_4^+ + Cl^-$$

$$R_1-NH_3Cl = [R_1-NH_3]^+ + Cl^-$$

$$\begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \nearrow \end{matrix} NH \cdot CH_3COOH = \left[\begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \nearrow \end{matrix} NH_2 \right]^+ + CH_3COO^-$$

В щелочных средах соли аминов не существуют. Амины выделяются в виде оснований в молекулярной нерастворимой в воде форме (реакция нейтрализации):

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_4OH + NaCl$$

$$R_1-NH_2 \cdot HCl + NaOH \longrightarrow R-NH_2 + NaCl + H_2O$$

$$\begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \nearrow \end{matrix} NH \cdot HCl + NaOH \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \nearrow \end{matrix} NH + NaCl + H_2O$$

Первичные и вторичные амины с органическими кислотами легко реагируют. Атом водорода амина при этом замещается на кислотный остаток, образуются амиды

$$R-NH_2 + \begin{matrix} O \searrow \\ HO \nearrow \end{matrix} C-CH_3 \longrightarrow R-\overset{H}{N}-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Еще легче амины реагируют с альдегидами. В результате этого взаимодействия, как и в предыдущей реакции, органический амин резко

теряет основные свойства и способность ко всем характерным реакциям.

Органические амины весьма чувствительны к окислению. Амины в форме оснований легко окисляются кислородом воздуха (темнеют) при хранении в виде индивидуальных соединений или в водных растворах. Окисление, протекая в несколько стадий, также сильно затрагивает функциональную группу. Как пример, приводится реакция глубокого окисления этиламина:

$$H_3C-CH_2-NH_2 \xrightarrow[H_2O]{[O]} [H_3C-CH=NH] \xrightarrow{H_2O} H_3C-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}} + NH_3$$

Соли аминов с неорганическими кислотами более устойчивы к окислению, чем основания.

Органические амины, применяемые в качестве катионных собирателей, довольно токсичны. Значительная реакционная способность аминов и их ядовитость требуют осмысленного подхода к формированию состава флотационных пульп и неукоснительного соблюдения правил техники безопасности.

Из органических аминов, как катионные собиратели, практическое значение имеют амины $C_{17}-C_{20}$ первичные, дистиллированные, состоящие из алифатических аминов $R-NH_2$, где R содержит 17-20 атомов углерода. Их синтезируют путем каталитического гидрирующего аминирования синтетических жирных кислот, получающихся окислением парафина.

$$R-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash OH}{}} \xrightarrow{NH_3} \left(R-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash NH_2}{}}\right) \xrightarrow{[H]} R-CH_2-NH_2$$

Катионный собиратель АНП-2 (амины из нитропарафинов) представляет собой смесь солянокислых солей первичных алифатических аминов с радикалами изостроения, имеющими 14-15 атомов углерода. Получается путем нитрования парафиновых углеводородов и последующего каталитического гидрирования образовавшихся нитросоединений. Полученные амины переводят в гидрохлориды обработкой соляной кислотой и отделяют от непрореагировавших углеводородов (см.с. 17).

Катионные собиратели могут флотировать самые разнообразные минералы, но практически они применяются при флотации кварца, окисленных цинковых минералов, силикатов и растворимых солей

(разделение KCl и NaCl при избирательной флотации сильвина в насыщенном растворе солей). Целесообразно использование этих реагентов для отделения кварца от фосфоритов, граната, кианита, турмалина, берилла, сподумена; для отделения талька и слюды от полевого шпата, полевого шпата от каолина, силикатных и карбонатных минералов, хромита от оливина.

Четвертичные аммониевые соединения представляют собой очень сильные основания, приближающиеся по силе к NaOH и KOH. Соли четвертичных аммониевых оснований растворяются в воде очень хорошо, их растворимость в меньшей степени зависит от pH пульпы, чем растворимость остальных собирателей. Эти реагенты можно использовать в широком интервале значений водородного показателя.

Катапин А представляет собой n-алкилбензилпиридиний хлорид

$$\left[R-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}C_5H_5 \right] Cl^-$$, где R содержит

$C_{12}-C_{18}$. Способ его производства основан на реакции конденсации алкилбензилхлорида с пиридином.

$$R-C_6H_4-CH_2Cl + C_5H_5N \longrightarrow \left[R-C_6H_4-CH_2-NC_5H_5 \right]^+ Cl^-$$

Табах синтезируют взаимодействием третичных аминов с бензилхлоридом, получая триалкилбензиламмоний хлорид, содержащий в радикале 7-9 атомов углерода.

$$R_2N-R + C_6H_5-CH_2Cl \longrightarrow \left[R-N(R)(R)-C_6H_5 \right]^+ Cl^-$$

Четвертичные аммониевые соли применяют при флотации руд редких металлов.

4.2. Неионогенные собиратели

К углеводородным маслам (аполярным собирателям) относятся керосин, нефтяные масла, экстракты очистки масляных дистиллятов, по химическому составу представляющие собой смесь нефтяных углеводородов. При флотации могут быть применены любые керосины, практически все индустриальные масла (наибольшее значение имеют масла марки И-30А и И-50А), соляровая фракция для технических целей. На основе различных екстрактов очистки масляных дистиллятов получают реагент ИМ-5 различных марок добавлением жидких нефтяных углеводородов к екстрактам очистки масляных дистиллятов. Эти собиратели являются нерастворимыми в воде жидкостями малой и средней вязкости, их применяют непосредственно или в виде I-I0% эмульсий в воде.

При работе с аполярными собирателями необходимо учитывать, что нефтяные фракции, смазочные масла и мазут раздражают кожу человека, могут вызывать кожные заболевания.

В качестве гетерополярных собирателей применяются органические сульфиды и дисульфиды -маслянистые жидкости, нерастворимые в воде. Например, дибутилдиксантогенид - дисульфид, который может быть получен специально окислением бутилксантогенета калия

$$2\ C_4H_9{-}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow SK}} \xrightarrow{[O]} C_4H_9{-}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow S{-}S\nearrow}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{S\searrow}{}}C{-}O{-}C_4H_9$$

как реагент или может быть синтезирован путём окисления того же ксантогената прямо во флотационной пульпе гипохлоритом натрия.

Тиоангидрид ксантогеновой кислоты - собиратель цементной меди - СЦМ-2 представляет собой продукт взаимодейотвия бутилксантогената калия с метилхлорформиатом

$$C_4H_9{-}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow SK}} + {\genfrac{}{}{0pt}{}{O\searrow}{Cl\nearrow}}C{-}O{-}CH_3 \longrightarrow C_4H_9{-}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow S{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OCH_3}}}} + KCl$$

Эфиры ксантогеновых кислот вырабатываются по общей схеме взаимодействием калиевых солей ксантогеновых кислот с галоидными алкилами $R_1{-}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow SK}} + Cl{-}R_2 \longrightarrow R_1{-}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow SR_2}}$,

например, R_1 -н-бутил, R_2 -CH_2=$CHCH_2$ - аллил - марки реагент АБ-I.

Органические сульфиды и дисульфиды находят все более широкое применение благодаря тому, что они менее чувствительны к кислотам, ионам тяжелых металлов и окислителям (активный водород у атома серы защищен органическим заместителем , присутствующим в пульпах) - всем тем факторам, которые обычно вызывают повышенный расход собирателей, содержащих незащищенную сульфгидрильную группу. Органические сульфиды и дисульфиды эффективны как собиратели молибденовых и медномолибденовых руд, самородной меди и благородных металлов, часто применяются в сочетании с углеводородными маслами и другими анионными собирателями.

4.3. Анионные и катионные пенообразователи

Пенообразователи, содержащие в своем составе ионизирующиеся полярные анионные и катионные группировки, способны взаимодействовать с поверхностью минералов, изменяя их флотируемость. Вспенивающее действие любого поверхностно-активного вещества зависит от того, в какой форме оно находится в растворе, в ионной или молекулярной. Вспенивающее действие максимально при наименьшей диссоциации ионогенных групп пенообразователя. Таким образом, вспенивающее действие анионных и катионных пенообразователей находится в большой зависимости от кислотно-основных характеристик всех компонентов флотационных пульп и pH водной фазы. Анионные пенообразователи действуют активнее в кислой среде, а катионные - в щелочной. С изменением pH флотационной среды резко изменяется их пенообразующая способность.

Пенообразователь рафинированный алкиларилсульфонат (реагент РАС) выпускается в виде смеси натриевых алкиларилсульфонатов и арилсульфонатов, где R - алкильный радикал, содержащий 5-II атомов углерода. Получается рафинированием сульфокислот керосиновых фракций с последующей нейтрализацией их солей в водной среде (см. с. 14).

Трикрезол - техническая смесь

ортокрезол (HO, H_3C) · метакрезол (OH, H_3C) · паракрезол (OH, CH_3)

крезолов, углеводородов, фенолов и ксиленолов

ксиленолы

Трикрезол, фенольно-крезольная фракция, ксиленол (смесь ксиленолов и крезолов) применяются при флотации руд тяжелых цветных металлов непосредственно или в виде I-I0% водных растворов.

К катионным пенообразователям относятся пиридиновые основания, тяжелые каменноугольные, производящиеся как смесь органических оснований: пиридина и его гомологов (хинолина, изохинолина и их метильных производных) и смол

пиридины хинолин изохинолин

Они получаются из нафталиновой или поглотительной фракций каменноугольной смолы, представляют собой темную маслянистую жидкость с неприятным запахом. Различные партии пиридиновых оснований весьма отличаются по химическому составу, поэтому трудно регулировать их флотационные свойства. Этот реагент ядовит, нельзя допускать его контакта с кожными покровами человека. Пиридиновые основания применяются непосредственно или в виде I-I0% емульсий при флотации медных, медно-молибденовых и медно-цинковых руд. Обладают собирательным действием.

4.4. Неионогенные пенообразователи

Среди алифатических спиртов следует назвать вторичный гексиловый спирт - метилизобутилкарбинол (МИБК) $H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$,

получающийся в результате конденсации ацетона с последующей дегидратацией и восстановлением продуктов реакции (см. с. 16) и <u>третичный гекситовый спирт (реагент ТГС)</u>, синтезируемый при сернокислотной гидратации димера пропилена (см. с. 13)

$$H_3C-CH_2-CH_2-\underset{H_3C\quad OH}{C}-CH_3$$

<u>Пенообразователь Т-66</u> представляет собой побочный продукт производства диметилдиоксана, расщеплением которого получается изопрен. Т-66 содержит около 100 продуктов, в том числе

спирты диметилдиоксанового ряда, спирты гидропиранового ряда. Они представляют собой легкоподвижную жидкость, нашедшую широкое применение при флотации руд и углей благодаря хорошему технологическому эффекту при небольших загрузках, доступности, низкой стоимости и невысокой токсичности. К недостаткам Т-66 относятся нестабильность состава и невозможность его регулирования, в связи с чем намечается его замена реагентом-аналогом Т-80 и пенообразователем ЛВ, получаемым из того же исходного сырья, но более узким по составу.

<u>Пенообразователь ИМ-68</u> - смесь алифатических спиртов, содержащих 6-8 атомов углерода в радикале, имеющем в основном изостроение. Его получают при оксосинтезе-реакции присоединения CO и H_2 к непредельным углеводородам, содержащимся в крекинг-бензине.

$$H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH=CH_2+CO+H_2 \longrightarrow \left[H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-C\overset{H}{\underset{O}{\lessgtr}}\right]\xrightarrow{[H]}$$

$$\longrightarrow H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

Применяется при флотации железных руд непосредственно или в виде 1-5% эмульсий в воде, стабилизированных алкилсульфатами или неионными ПАВ.

Кубовые остатки от дистилляции бутиловых спиртов – побочный продукт производства бутилового спирта оксосинтезом – смесь октиловых и более высших спиртов, сложных эфиров и альдегидов. Наиболее активным при флотации компонентом является 2-этилгексанол. Широко распространен при углеобогащении.

Циклогексанол получается при разделении продуктов окисления циклогексана кислородом воздуха

Этот пенообразователь дает хрупкую пену, практически не обладает собирательными свойствами.

Масло "Х" – кубовый остаток от ректификации циклогексанола. Представляет собой смесь циклогексанола (а), дициклогексанола (б), циклогексанона (в) и углеводородов.

В виде эмульсий широко используется при флотации углей. Отличительной его чертой является устойчивость к пеногасящему действию аполярных собирателей, которые при этом обычно применяются.

Пенореагент – смесь предельных и непредельных спиртов с 4-8 атомами углерода в радикале, представляет собой побочный продукт синтеза дивинилового синтетического каучука. Плохо растворим в воде, применяется непосредственно или в виде 2-5% эмульсий в воде, стабилизированных алкилсульфатами при флотации углей.

Все перечисленные спирты - хорошие вспениватели для селективной и коллективной флотации. В высоких концентрациях токсичны, раздражают слизистые оболочки человека. При работе с исходными флотореагентами следует соблюдать меры предосторожности.

Простые и сложные эфиры

По пенообразующей способности близок к спиртовым пенообразователь Э-I - смесь монобутиловых эфиров полиэтиленгликолей, получаемый взаимодействием окиси этилена с бутанолом

$$C_4H_9-O-(CH_2-CH_2-O)_n H, \quad \text{где } n = 2,3,4$$

Пенообразователь ОПСМ - смесь монометиловых эфиров полипропиленгликолей - получается конденсацией метилового спирта с окисью пропилена в присутствии щелочного катализатора

$$H_3C-O-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_n H,$$

где n = 2,3,4,5, см. с. 16.

Более энергичным вспенивателем, чем Э-I и ОПСМ, является пенообразователь ОПСБ - смесь монобутиловых эфиров полипропиленгликолей C_4H_9-O-$(C_3H_6O)_n$H, где n = 2-4. Синтезируют ОПСБ также, как ОПСМ - конденсацией бутилового спирта с окисью пропилена, см. с. 16 . Характерным отличием этого реагента является его способность обеспечивать при умеренном или малом расходе хорошее пенообразование в присутствии углеводородных масел. Поэтому ОПСБ применяется в виде водных растворов или эмульсий при флотации молибденовых, медно-молибденовых, медных и других руд, при обогащении которых используют добавки углеводородных масел.

К простым эфирам относится и сильный пенообразователь триэтоксибутан (ТЭБ) (см. с. 16),

$$H_3C-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$$

важным достоинством которого, как и вышеперечисленных простых эфиров, является малая токсичность.

Диалкилфталаты - представители соединений, содержащих сложноэфирные химические связи, - эфиры алифатических спиртов и ортофталевой кислоты общей формулы

$$C_6H_4(COOR)_2 ,$$

где R содержит I-4 атомов углерода (см. с. 15). Применяется при флотации полиметаллических руд.

Сосновые масла

Сосновые масла получаются при переработке пневого осмола хвойных пород, по составу представляют собой смеси терпеновых спиртов (главным образом α-терпинеола)

$$H_3C-C\begin{matrix}=CH-CH_2\\-CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>HC-C(OH)(CH_3)_2 ,$$

терпеновых углеводородов и фенолов. Выпускаются следующие марки: масло флотационное желтое, масло флотационное (окисленный скипидар), терпинеол технический, масло флотационное СМФ, масло флотационное СУМФ. Все флотомасла скипидарного производства содержат одни и те же вещества в различных соотношениях, зависящих от характера древесины. По стандартам выпускаются только СМФ и СУМФ, но они дороги и дефицитны. Сосновые масла представляют собой прозрачные жидкости от светло-желтого до бурого цвета со специфическим скипидарным запахом. Ранее эти масла были почти единственным пенообразователем. В настоящее время более широко распространены синтетические вспениватели, более эффективные, доступные и дешевые. Для получения более устойчивых характеристик флотационного процесса используются смеси пенообразователей (их добавляют вместе в одном цикле или применяют разные пенообразователи в разных циклах), или смеси пенообразователей с так называемыми реагентами-регуляторами пены (различными маслами и отходами химических производств).

4.5. Органические модификаторы флотации

Неионогенные реагенты

Крахмал $[C_6H_{10}O_5]_n$ - широко распространенный продукт. В химическом отношении представляет собой смесь двух полисахаридов: линейного (амилозы), построенного из остатков α-$\mathcal{D}$-глюкопиранозы и разветвленного (амилопектина). Это белое аморфное вещество, нерастворимое в холодной, но растворимое в горячей воде. В промышленности крахмал выделяют из картофеля, кукурузы, риса. Он применяется для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных препаратов. Для флотации используются крахмалсодержащие отходы - картофельная мезга, отходы мукомольного производства.

Амилоза

Молекулярная масса амилозы 200 тыс., амилопектина - I млн. Применяется в виде 0,5% водных растворов, получающихся кипячением в воде, иногда с добавлением едкого натра или соды.

Декстрин $[C_6H_{10}O_5]_n$ - смесь полисахаридов, образующихся при декструкции крахмала. Выпускаются картофельный и кукурузный декстрины, получаемые нагреванием крахмала в присутствии разбавленных минеральных кислот.

$$[C_6H_{10}O_5]_n \longrightarrow [C_6H_{10}O_5]_p \longrightarrow [C_6H_{10}O_5]_q \longrightarrow C_6H_{12}O_6,$$

крахмал растворимый крахмал декстрин глюкоза

где $n > p > q$

Выпускаются декстрины в сухом виде, а используются в виде 0,5-5% водных растворов. Крахмал и декстрин применяют для депрессии флотоактивных силикатов при флотации сульфидных руд;

окислов железа при обратной флотации как катионными, так и анионными собирателями железных руд; молибденита при селективной флотации медно-молибденовых концентратов; галенита при флотации сильвинита. Крахмал может способствовать депрессии халькопирита и сфалерита в нейтральной среде, одновременно улучшая флотацию галенита.

В СССР производятся танниды - экстракты дубовый, еловый и ивовый. Их получают обработкой соответствующих стружек и коры горячей водой и последующим упариванием полученных растворов. К таннидам относят природные соединения молекулярной массой от 500-3000, содержащие большое число фенольных групп и способные образовывать прочные связи с белками, целлюлозой, пектинами, солями. Танниды находят широкое применение для дубления кож, в качестве протравы при крашении тканей, как вяжущее лекарственное средство, способное связывать в организме бактериальные токсины и ядовитые соли серебра, ртути, свинца. Танниды в виде 2-10% водных растворов депрессируют барит и кальцит.

Полиакриламид-гель выпускается в виде 7-10% водного гелеобразного раствора и сополимера, называемого АМФ. Представляет собой продукт гидролиза акрилонитрила в присутствии серной кислоты и последующей сополимеризации нейтрализованных гидролизатов в водной среде. Применяется для увеличения нефтеотдачи пласта, для пропитки бумаги и аппретирования тканей. В виде 0,2-1% водного раствора применяется как депрессор при флотации марганцевых и сильвинитовых руд.

$$\left(CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle O \!=\! C - NH_2}{|}}{CH_2} \right)_n$$

Полиоксиэтилен (полиокс) - полимер окиси этилена типа $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \left(-CH_2CH_2O- \right)_n CH_2CH_2\text{-}OH$ - сухой порошок со средней молекулярной массой от 100 тыс. до 15 млн. Применяется как загуститель для латексов, агент, снижающий (до 70%) гидродинамическое сопротивление в водных растворах при концентрации полимера около 10^{-3}%, депрессор и флокулянт (0,5-3% водный раствор).

Анионные модификаторы флотации

Щавелевая кислота HOOC-COOH - сильная кислота, получаемая термическим разложением муравьинокислого натрия. Широко исполь-

зуется для очистки металлов от ржавчины и накипи, как протрава и текстильно-вспомогательное средство, а во флотации как депрессор в виде I-8% водных растворов.

При переработке древесины на целлюлозу в качестве побочного продукта образуется лигнин. Упариванием обессахаренного сульфитного щелока получают так называемые концентраты сульфитно-дрожжевой бражки - отход целлюлозно-бумажной промышленности, содержащий кальциевые соли высокомолекулярных лигносульфоновых кислот с примесью сахаров и минеральных веществ

$$-R-CH_2-\underset{\underset{|}{\overset{|}{R}}}{CH}-\overset{O}{\underset{O}{S}}-O-Ca-O-\overset{O}{\underset{O}{S}}-\underset{\underset{|}{\overset{|}{R}}}{CH}-CH_2-R- \quad ,$$

$$\text{где } R \quad -O-C_6H_3(OCH_3)-CH_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}=O\\ -H\end{smallmatrix}$$

Лигносульфонаты утилизируются как анионные ПАВ в качестве пластификаторов в производстве стройматериалов, понизителей вязкости глинистых растворов при бурении, компонентов клеящих композиций. Как депрессоры они применяются в виде I-20% водных растворов при флотации железных и флюорит-кальцитовых руд. Выпускаются следующие марки: барда сульфитно-спиртовая жидкая - КССБ, концентраты барды жидкие и твердые - КБЖ и КБТ.

Нитролигнин получается нитрованием гидролизного лигнина оксидами азота или смесью азотной и серной кислоты. Смесь нитропроизводных лигнина выпускается с растворимостью в I,5% водном едком натре не менее 40%, сульфированный нитролигнин под названием сунил, а окисленный - игетан.

К производным целлюлозы, применяемым в качестве депрессоров, относятся натрийкарбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), этансульфонат целлюлозы и сульфат целлюлозы. КМЦ - натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты

$$\left[-O-C_6H_7O_2(OH)_2(CH_2ONa)-\right]_n + Cl-CH_2COONa \longrightarrow \left[-O-C_6H_7O_2(OH)_2(CH_2OCH_2COONa)-\right]_n$$

получается взаимодействием щелочной целлюлозы с монохлорацетатом натрия или монохлоруксусной кислотой. Находит применение как стабилизатор глинистых суспензий при бурении скважин, является добавкой к синтетическим моющим средствам, предотвращающей осаждение грязи на изделиях, применяется в качестве загустителя для печатных красок, пищевых продуктов и фармацевтических препаратов (в последних случаях требуется дополнительная очистка КМЦ). При флотации сульфидных руд, содержащих флотоактивные силикаты, тальк, хлорит, серицит используется для подавления последних. Как модификатор Na-КМЦ применяется при флотации руд тяжелых цветных и редких металлов, калийных и гидроборацитовых руд в виде 1–5% водных растворов.

Этансульфонат целлюлозы – натриевая соль простого эфира целлюлозы и этансульфокислоты

$$\left[-O-C_6H_7O_2(OH)_2(CH_2ONa)-\right]_n + Cl-CH_2-S(=O)_2ONa \longrightarrow \left[-O-C_6H_7O_2(OH)_2(CH_2OCH_2-S(=O)_2ONa)-\right]_n$$

получается обработкой щелочной целлюлозы хлорэтансульфонатом натрия. Сульфат целлюлозы – натриевая соль сернокислого эфира целлюлозы – получается сульфированием целлюлозы серным ангидридом и нейтрализацией образующегося продукта. И этансульфонат и сульфат целлюлозы используются при флотации руд тяжелых цветных металлов в качестве подавителя.

Катионные модификаторы флотации

Мочевино-формальдегидные смолы (карбамидформальдегидные, карбамидные) – олигомерные продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом

$$H_2N-C(=O)-NH_2 + H_2C=O \longrightarrow H_2N-C(=O)-NH-CH_2OH$$

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-CH_2-NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-CH_2OH$$

$$\left[-N(CH_2-)-C(=O)-N(CH_2-)- \right]$$

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-N(\text{цикл: }CH_2,\ CH_2,\ CH_2,\ N-C(=O)-NH_2)-N-C(=O)-NH-CH_2OH$$

Они получаются в виде 45-70% водных пожаро- и взрывобезопасных растворов. Выпускаются смолы марок УКС,М и КС. Способны отверждаться, переходя в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании и на холоду в присутствии кислот. Основное применение находят в качестве связующих для производства древесностружечных плит и аминопластов, основы клеев для древесных материалов, исходного вещества в производстве мипоры.

Полиэтиленполиамины - смесь соединений общей формулы

$H_2N \left(CH_2-CH_2-NH \right)_n H$, где n = I-5. Темноокрашенная жидкость с запахом аминов, по плотности близкая к воде. Ядовита, находит основное применение как отвердитель эпоксидных смол, в производстве анионо-обменников. Полиэтиленполиамины могут быть использованы при отделении пирита от сульфидов меди, при обогащении шламистых сильвинитовых руд.

4.6. Синтетические флокулянты

Неионные флокулянты

Полиакриламид (см.с.22). Применяется как флокулянт в нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах. Полиакриламид

подается в пульпу в виде 0,5–0,005%-го водных растворов, которые приготавливают интенсивным перемешиванием в течение одного часа в холодной или подогретой воде 8%-го технического геля. Разрешен к применению для очистки питьевой воды.

Полиэтиленоксид (полиокс) (см. с. 22). Как флокулянты, наиболее эффективны полиоксы, имеющие молекулярную массу 5–7 миллионов и более.

Поливиниловый спирт $\left(CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \right)$ молекулярная масса 10–50 тыс.

Получить поливиниловый спирт полимеризацией не представляется возможным. Его мономер – виниловый спирт – в момент образования изомерируется в уксусный альдегид. Поэтому поливиниловый спирт производят кислотным или чаще щелочным разложением поливинилацетата

$$\left(H_2C-\underset{\displaystyle O-\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}-CH_3}{\underset{|}{CH}} \right)_n + H_2O \longrightarrow \left(H_2C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \right)_n + \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>C-CH_3$$

Продукт хорошо растворяется в воде. Широко используется в производстве волокон, лекарственных средств, крове- и плазмозаменителей.

Анионные флокулянты:

Натрийкарбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) (см. с. 74)

Полиакрилат натрия $\left(CH_2-\underset{\displaystyle COONa}{\underset{|}{CH}} \right)_n$ молекулярная масса 100–800 тысяч, растворим в воде. Получается радикальной полимеризацией акриловой кислоты $CH_2=CH-COOH$. Как и натриевая соль полиметакриловой кислоты, применяется в угольной промышленности и для водоочистки.

Гидролизованный полиакриламид может быть приготовлен на любой обогатительной фабрике омылением технического полиакриламида щелочью при 50–80°C.

$$-(CH_2-CH)_n- \; \underset{NH_2}{\underset{|}{C=O}} \longrightarrow -(CH_2-CH)_n- \; \underset{ONH_4}{\underset{|}{C=O}} \longrightarrow -(CH_2-CH)_n- \; \underset{OH}{\underset{|}{C=O}}$$

Содержание карбоксильных групп в зависимости от условий процесса гидролиза составляет 20-40% от общего числа амидных групп. Гидролизованный полиакриламид обладает выраженными анионными свойствами.

Катионные флокулянты

Мочевиноформальдегидные смолы (см.с. 76).

Полиэтиленимин $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$ получают полимеризацией этиленимина в присутствии инициирующих агентов (например, эпихлоргидрина).

$$\underset{\underset{H}{|}}{\overset{CH_2-CH_2}{\diagdown N \diagup}} \longrightarrow -(CH_2-CH_2-NH)_n-$$

Относится к наиболее эффективным катионным флокулянтам. Применяется при производстве бумаги, при очистке воды, в углеобогащении. Соли четвертичных пиридиновых оснований (галоидалкилаты поли-2-метил-5-винилпиридина) синтезируют действием хлористых алкилов на полиметилвинилпиридин

$$-(H_2C-CH)_n- \text{(2-метилпиридин-5-ил)} + R-Cl \longrightarrow Cl^- \; -(H_2C-CH)_n- \text{(}N^+\text{-R-2-метилпиридиний-5-ил)}$$

Получающиеся соли пиридиния содержат четвертичный атом азота, относятся к поликатионным электролитам. Применение этих флокулянтов оправдано в том случае, когда частицы сгущаемой суспензии заряжены отрицательно. Тогда четвертичные соли работают эффективнее, чем нейтральные флокулянты.

Эмульгатор ОП-4 и вспомогательные вещества ОП-7 и ОП-10 представляют собой смеси полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диоктилфенолов

$$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)-CH_2CH_2OH,$$

где R – алкильный радикал, содержащий в основном 8–10 атомов углерода, $R_1 = R$ или H, n = 4,7,10 соответственно. Реагенты ОП используются как стабилизаторы эмульсий пенообразователей и собирателей. Добавки таких эмульгаторов уменьшают расход собирателей, понижают устойчивость пены до необходимого предела, улучшают диспергирование шламовых флокул, что повышает качество концентратов и производительность фильтров.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

К главе I

1. Какие фракции переработки нефти используются при флотации руд?

2. Каким образом из метана получают ацетон и спирты? Где они находят применение?

3. Какие компоненты каменноугольной смолы перерабатывают с целью получения флотореагентов?

4. Что такое живичный скипидар? Как его получают из древесины?

К главе 2

1. Каким образом классифицируют реакции в органической химии?

2. Назовите признаки электрофильных и нуклеофильных реагентов, покажите эти признаки на примерах.

3. Каковы особенности реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях?

4. Напишите реакцию конденсации альдегидов со спиртами. Охарактеризуйте особенности этой реакции. Где находят применение продукты такой реакции?

5. Охарактеризуйте реакционную способность алифатических аминов на примере реакции с сероуглеродом. Какими свойствами обладают продукты реакции? Где они используются?

К главе 3

I. Чем обусловлена возможность избирательного концентрирования минеральных частиц на поверхностях раздела фаз?

2. Какие реагенты предназначены для повышения сродства поверхности частиц флотируемых минералов к воздуху?

3. Напишите формулу олеиновой (9-октадеценовой) кислоты, гидрохлорида дециламина, изопропилдитиокарбоната натрия. Укажите полярную и неполярную части молекул.

4. Перечислите, какие воздействия следует использовать, чтобы увеличить растворимость в воде слаборастворимых флотационных реагентов.

5. Как закрепляются карбоновые кислоты на поверхности минералов?

6. Каков механизм стабилизации пузырьков пены пенообразователями?

7. Объясните механизм действия коагулянтов и флокулянтов.

К главе 4

I. Напишите уравнения реакций гидролиза и окисления этилксантогената калия.

2. Напишите уравнения реакций дибутилдитиофосфорной кислоты с а) карбонатом калия, б) сульфидом натрия, в) цианидом калия.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия катиона меди с а) этилдитиокарбонатом калия, б) гексадекановой кислотой.

4. Какие анионные собиратели применяются в жесткой воде?

5. Существуют ли соли аминов в щелочной среде?

6. Какие соединения более устойчивы к окислению: органические амины или их соли?

7. Какие вещества используются как стабилизаторы эмульсий пенообразователей и собирателей?

8. У каких видов пенообразователей вспенивающее действие находится в большой зависимости от кислотно-основных характеристик компонентов флотационных пульп и pH водной фазы?

9. Активаторами или депрессорами служат органические модификаторы флотации?

IO. Перечислите функциональные группы органических модификаторов флотации, способные удерживать молекулы воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флотационный метод - один из наиболее распространенных технологических процессов. Области применения флотации за последние годы расширились благодаря вовлечению в переработку бедных руд и в связи с необходимостью комплексного использования сырья. Флотационные процессы эффективно используются и в природосберегающих технологиях при выделении растворенных веществ, разделении эмульсий органических соединений, очистке сточных вод. Поэтому учебный материал по органическим флотационным реагентам, полученный при изучении общеобразовательной дисциплины, найдет дальнейшее развитие не только в обогатительных спецкурсах. Ожидается, что он внесет свой вклад в экологическую подготовку горных специалистов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения: Учебник для вузов. - М.: Недра, 1984. - 383 с.

2. Артеменко А.И. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1987. - 429 с.

3. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения: Учебник. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 1981. - 304 с.

4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1981. - 592 с.

5. Справочник нефтехимика. Т.1. - Л.: Химия, 1978. - 494 с.

6. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. - М.: Недра, 1983. - С. 246-292.

7. Теория и технология флотации руд/Под ред. О.С. Богданова.- М.: Недра, 1990. - 363 с.

8. Физико-химические основы флотации/О.С.Богданов, А.М.Гольман, И.А.Каковский и др. - М.: Наука, 1983. - 256 с.

9. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов. - Л.: Химия, 1984. - 368 с.

10. Химический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1983. - 292 с.

Заявки на книгу направлять по адресу:
620219, г.Свердловск,Л-219, ул.Куйбышева, 30
Горный институт, кафедра химии

Нина Борисовна Смирнова,
Маргарита Николаевна Попова,
Владислав Владимирович Свиридов

ОРГАНИЧЕСКИЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ

Учебное пособие

Темплан 1991г.,п.294

Научный редактор член-кор. АН СССР,д-р хим.наук О.Н.Чупахин
Редактор Е.В.Полякова

Подписано в печать 16.07.91 г. Бумага типографская. Печать плоская. Печ.л.5,25. Уч.-изд.л. 4,5. Тираж 200. Цена 3р. Заказ 943

Редакционно-издательский отдел
620219, г.Свердловск, ул.Куйбышева,30, СГИ.
Цех №4 производственного объединения "Полиграфист",
г.Свердловск, ул. Тургенева, 20

3p.